

# Selektiver Nachweis der NO-Isotopologe biologischen Ursprungs im unteren ppt-Bereich

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Christoph Mitscherling  
aus Wilhelmshaven

1. Referent: Professor Dr. Karl-Heinz Gericke

2. Referent: Professor Dr. Peter Jomo Walla

eingereicht am: 23.09.2009

mündliche Prüfung (Disputation) am: 01.12.2009

Druckjahr 2009

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

## Publikationen

C. Mitscherling, J. Lauenstein, C. Maul, A. A. Veselov, O. S. Vasyutinskii, K.-H. Gericke: *Non-invasive and isotope-selective laser-induced fluorescence spectroscopy of nitric oxide in exhaled air*; Journal of Breath Research 1 (2007) 249687 (9pp).

C. Mitscherling, C. Maul, A. A. Veselov, K.-H. Gericke: *Laser-induced fluorescence spectroscopy of  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  and its application to breath analysis*; Isotopes in Environmental and Health Studies, Vol. 45, Nr. 1 (2009), 59-67.

C. Mitscherling, C. Maul, K.-H. Gericke: *Ultra-sensitive detection of nitric oxide isotopologues*; Comments on Atomic, Molecular and Optical Physics / Physica Scripta (angenommen).

## Tagungsbeiträge

C. Mitscherling, J. Lauenstein, K.-H. Gericke: *Isotopenselektiver Nachweis von Stickstoffmonoxid mittels LIF*(Vortrag); Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Heidelberg, Deutschland (2006).

J. Lauenstein, C. Mitscherling, A. A. Veselov, O. S. Vasyutinskii, K.-H. Gericke: *Online-Messungen von Stickstoffmonoxid im menschlichen Exhalat*(Poster); Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Heidelberg, Deutschland (2006).

C. Mitscherling, J. Lauenstein, K.-H. Gericke: *Isotope-selective detection of nitric monoxide in mammals and plants*(Kurzvortrag und Poster); 1st European Chemistry Congress, Budapest, Ungarn (2006).

C. Mitscherling, J. Lauenstein, A. A. Veselov, K.-H. Gericke: *Hochaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie zur Stickstoffmonoxid-Konzentrationsbestimmung in biologischen Proben* (Vortrag); 3. Jungchemikertag der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Braunschweig, Deutschland (2006).

C. Mitscherling, J. Lauenstein, A. A. Veselov, O. S. Vasyutinskii, K.-H. Gericke: *Non-invasive and isotope-selective laserinduced fluorescence spectroscopy of nitric oxide in biological systems*(Poster); DECHEMA Technologieforum Diagnostik, Frankfurt a.M., Deutschland (2006).

C. Mitscherling, J. Lauenstein, K.-H. Gericke: *Isotope-selective high resolution spectroscopy of nitric oxide in biological systems*(Poster); Gordon Research Conferences on Nitric Oxide, Ventura (CA), USA (2007).

C. Mitscherling, J. Lauenstein, K.-H. Gericke: *LIF-Spektroskopie an biologisch freigesetztem NO und Online-Exhalationsprofile von  $^{15}\text{NO}$* (Vortrag); Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Deutschland (2007).

C. Mitscherling, C. Maul, K.-H. Gericke: *Non-invasive observation of  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  in exhaled air*(Vortrag); Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, Deutschland (2008).

C. Mitscherling, C. Maul, K.-H. Gericke: *Isotope-specific and ultra-sensitive detection of nitric oxide: Application to exhaled air analysis*(Poster); Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Darmstadt, Deutschland (2008).

C. Mitscherling, C. Maul, K.-H. Gericke: *Ultra-sensitive detection of nitric oxide isotopologues*(Poster); MOLEC XVII European Conference on Dynamics of Molecular Systems, St. Petersburg, Russland (2008).



C. Mitscherling, C. Maul, K.-H. Gericke: *Laser induced fluorescence spectroscopy of  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  applied to breath analysis* (Poster); The 20th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prag, Tschechien (2008).

C. Mitscherling, C. Maul, K.-H. Gericke: *Sub-ppt detection of  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  and  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$*  (Poster); Gordon Research Conferences on Nitric Oxide, Barga, Italien (2009).

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Biologische Relevanz von NO und dessen Nachweis</b>	<b>4</b>
2.1	NO in biologischen Systemen . . . . .	4
2.1.1	NO in der Atmosphäre . . . . .	4
2.1.2	NO im menschlichen Körper . . . . .	6
2.1.3	NO in Pflanzen und Böden . . . . .	9
2.1.4	NO in Bakterien . . . . .	10
2.2	Einsatz der Isotopenmarkierung . . . . .	11
2.3	Physikalische und chemische Eigenschaften von NO . . . . .	12
2.4	Nachweismethoden für NO . . . . .	14
2.4.1	Massenspektroskopische Methoden und REMPI . . . . .	14
2.4.2	Absorptionsmessungen . . . . .	15
2.4.2.1	Cavity Ringdown Spektroskopie . . . . .	16
2.4.2.2	Lasermagnetische Resonanz . . . . .	16
2.4.2.3	Elektronenspinresonanz . . . . .	16
2.4.2.4	Photoakustische Spektroskopie (PAS) . . . . .	17
2.4.2.5	Fluoreszenzmethoden . . . . .	17
2.4.3	Chemilumineszenz . . . . .	17
2.4.4	Weitere Methoden . . . . .	18
2.5	Schwefeldioxid: Relevanz, physikalische Eigenschaften und Nachweis . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>20</b>
3.1	Stickstoffmonoxid . . . . .	20
3.1.1	LIF . . . . .	20
3.1.2	REMPI . . . . .	23
3.1.3	Spektroskopie von Stickstoffmonoxid . . . . .	24
3.1.4	Das AX-System von NO . . . . .	29
3.1.5	Theoretischer Vergleich zwischen AX(0,0) und AX(1,0) . . . . .	33
3.1.6	Das BX-System von NO . . . . .	33
3.1.7	Querempfindlichkeiten und Störeffekte beim NO-Nachweis . . . . .	47

3.1.7.1	Bildung und Abbau von NO . . . . .	47
3.1.7.2	Streulichteinflüsse und Emission von Spurengasen . . . . .	49
3.2	Schwefeldioxid . . . . .	51
3.2.1	Spektroskopie von Schwefeldioxid . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>53</b>
4.1	LIF . . . . .	53
4.1.1	Das Lasersystem . . . . .	53
4.1.2	Messkammer und Massenflusssystem . . . . .	56
4.1.3	Detektionsoptik . . . . .	58
4.1.4	Datenverarbeitung . . . . .	60
4.2	REMPI . . . . .	62
4.2.1	Das Lasersystem . . . . .	62
4.2.2	Messzelle und Flugzeitspektrometer . . . . .	62
4.2.3	Datenverarbeitung . . . . .	64
4.3	Spektrallampen . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Messungen, Auswertung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>67</b>
5.1	Stickstoffmonoxid . . . . .	67
5.1.1	Optimierung der Messapparatur . . . . .	67
5.1.1.1	Charakterisierung und Vergleich der spektralen Filter . . . . .	67
5.1.1.2	Vergleich und Charakterisierung der Photomultiplier . . . . .	70
5.1.1.3	Untersuchungen zur optimalen Blende des PMTs . . . . .	71
5.1.1.4	Optimale zeitliche Breite des Messfensters . . . . .	73
5.1.1.5	Spektrale Auflösung des Anregungslasers . . . . .	74
5.1.1.6	Messungen zur Adsorption . . . . .	78
5.1.2	Der AX(0,0)-Übergang . . . . .	81
5.1.2.1	REMPI Messungen an den NO-Isotopologen im AX(0,0)-System	81
5.1.2.2	LIF Messungen an den NO-Isotopologen im AX(0,0)-System . .	85
5.1.2.3	Simulation und Berechnung spektroskopischer Konstanten . . .	85
5.1.3	Der AX(1,0)-Übergang . . . . .	89
5.1.3.1	Das $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ Isotopolog - Messung und Simulation . . . . .	89
5.1.3.2	Die Isotopologe $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ des AX(1,0)-Systems . . .	93
5.1.4	Der BX(1,0)-Übergang . . . . .	96
5.1.5	Nachweisgrenze der einzelnen Isotopologe und Vergleich von AX(0,0) und AX(1,0) . . . . .	103
5.1.6	Die Standardadditionsmethode . . . . .	108
5.1.7	Strahlungslose Desaktivierung angeregter Zustände . . . . .	109

---

5.1.8	Lebenszeitmessungen des $^oP_{12}$ -Zweiges von $^{14}N^{18}O$ . . . . .	116
5.1.9	Atemluftmessungen von $^{15}N^{16}O$ und $^{14}N^{18}O$ . . . . .	117
5.1.10	Abiologischer Stress bei Pflanzen . . . . .	123
5.1.11	Spektrallampen zum Nachweis von Stickstoffmonoxid . . . . .	125
5.2	Schwefeldioxid . . . . .	132
5.2.1	Absorptionsspektren von Schwefeldioxid . . . . .	132
5.2.2	Nachweisgrenze . . . . .	134
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse</b>	<b>136</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>142</b>

---

## Abkürzungen

**1P** Ein-Photon

**2P** Zwei-Photonen

**AO** Atomorbital

**ASE** Amplified Spontaneous Emission

**BBO** Barium-Borat

**BNC** Bayonet-Neill-Concelman Steckverbindung

**cGMP** cyclisches Guanosinmonophosphat

**CLD** Chemilumineszenz Detektion

**CRDS** Cavity-Ring-Down-Spectroscopy

**DO** Detektionsoptik

**EDRF** endothelium-derived relaxing factor

**EPR** Electron Paramagnetic Resonance

**ESR** Electron Spin Resonance

**FAD** Flavin-Adenin-Dinukleotid

**FCKW** Fluorchlorkohlenwasserstoffe

**FL** Fluoreszenz

**FMN** Flavin-Mononukleotid

**FRET** Fluorescence Resonance Energy Transfer

**FSR** free spectral range

**GC** Guanylylcyclase

**GCh** Gaschromatographie

**GC-QMS** Gaschromatographie-Quadrupolmassenspektrometrie

**GFR** Gasflussregler

**GS** giga samples

**GTP** Guanosintriphosphat

**H<sub>4</sub>BIP** H<sub>4</sub>Biopterin

**HPLC** High Performance Liquid Chromatotography

**HV** High Voltage Hochspannungsquelle

**IK** Ionisationskontinuum

**ISC** Interkombination bzw. Intersystem Crossing

**IU** innere Umwandlung

**LIF** Laserinduced Fluorescence

**LMR** Lasermagnetic Resonance

**MAK** maximale Arbeitsplatz-Konzentration

**MCP** Multikanalplatten

**MO** Molekülorbital

**Mo-MPT** Mo-Molybdopterin Einheit

**MS** Massenspektrometrie

**NADH** Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid-Hydrogen

**NADPH** Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid-Phosphat

**NO** Stickstoffmonoxid

**NOS** NO-Synthase

**NR** Nitratreduktase

**PAS** Photoakustische Spektroskopie

**PH** Phosphoreszenz

**PMT** Photomultiplier

**ppb** parts per billion

**ppm** parts per million

**ppt** parts per trillion

**PTFE** Polytetrafluorethylen

**REMPI** Resonant Enhanced Multiphoton Ionisation

**SAM** Standardadditionsmethode

**SCCM** Standardkubikzentimeter

**S/N** signal-to-noise

**T** Transmission

**TOF-MS** time-of-flight Massenspektrometer

**UV** Ultraviolett

**VOC** volatile organic compound

# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Der 1998 in Deutschland auf dem Markt erschienene Roman *NO* war das vierte Werk des österreichisch-amerikanischen Chemikers und Schriftstellers Carl Djerassi in der von ihm begründeten Gattung „Science-in-Fiction“. Im Vordergrund stehen dabei die Entdeckung des vasolidierenden Effekts von Stickstoffmonoxid (NO) im menschlichen Körper und die daraus entstehenden Bemühungen von Herstellung und Vermarktung eines Wirkstoffs gegen penile Dysfunktion. Wir begleiten dabei Renu Krishnan, eine Chemie Postdoktorandin indischer Herkunft, bei der Erforschung und schließlich auch im privaten Bereich bei der Erprobung des Wirkstoffs. Neben Beziehungsproblemen und einem wissenschaftlichen Hürdenlauf erlebt der Leser den mühsamen Weg einer jungen Wissenschaftlerin vom Beginn einer Idee, über juristische Probleme und Schwierigkeiten bei der Zulassung des Medikaments, bis hin zum Börsengang des eigenen Start-up Unternehmens. Djerassi bleibt dabei seiner Linie treu und verarbeitet wissenschaftliche Fakten mit autobiographischen Zügen in diesem Roman. Er ist auch als „Vater der Anti-Baby Pille“ bekannt.

Der Einzug von NO in die populärwissenschaftliche Literatur verdeutlicht nicht nur die wissenschaftliche Bedeutung dieses Moleküls sondern zudem auch dessen gesellschaftlichen Nutzen. Eine Recherche bei gängigen Suchmaschinen führt zu etwa 120000 Veröffentlichungen bei denen NO eine entscheidende Rolle spielt. Hinzu kommen derzeit weltweit 5000 bis 10000 neue Veröffentlichungen jedes Jahr, also etwa 20 pro Tag. Dies zeigt eindrucksvoll die aktuelle Relevanz des Moleküls auch noch 20 Jahre nach dessen Entdeckung im menschlichen Körper. Neben diversen physiologischen Aufgaben bei Säugetieren spielt NO eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, bei Bakterien sowie in Pflanzen und Böden. Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über NO relevante Forschungsgebiete gegeben, teilweise eingebunden in eine historische Übersicht. Zunächst soll aber die Motivation zur Entstehung dieser Arbeit vorgestellt werden.

Noch vor 25 Jahren war kaum abzusehen, welche enorm vielseitige Rolle NO, zuvor primär als Luftschadstoff bekannt, einmal in nahezu allen Bereichen der Biologie einnehmen wird. Einhergehend mit dem fortschreitenden Interesse an diesem Molekül ist neben der Grundlagenforschung zum Verständnis der NO-Funktionen auch immer an Nachweismethoden zu dessen Detektion gearbeitet worden. Die Herausforderung dabei liegt in der sehr geringen Konzen-



tration in physiologischen Umgebungen verbunden mit einer meist sehr geringen Lebensdauer. Eine „allumfassende“ Nachweismethode gibt es dabei bis heute nicht. Dennoch ist eine Vielzahl von Methoden in den vergangenen Jahren entwickelt worden, deren Einsatz sich nach der Umgebung des NO richtet, also ob beispielsweise *in situ* oder *ex situ* gemessen werden soll. Das NO kann dabei sowohl in der Gasphase als auch in Lösung oder komplexiert vorliegen. Zudem muss die Nachweismethode berücksichtigen, ob es sich um *in vivo* oder um *in vitro* Experimente handelt. In der Forschung sind zudem Zeitauflösung und neuerdings auch Isotopenselektivität für den Einsatz von Markierungsexperimenten von entscheidender Bedeutung bei der Wahl einer geeigneten Nachweismethode. Die Bestimmung des NO-Gehaltes im menschlichen Exhalat zur Diagnostik von inflammatorischen Krankheiten der Atemwege in Krankenhäusern und Kurkliniken verlangt hingegen in erster Linie eine schnelle, verlässliche und möglichst nicht-invasive Methode mit guter Reproduzierbarkeit, welche zudem auch von einem Nichtfachmann durchgeführt werden kann.

Diese Arbeit behandelt die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) Messung zum Nachweis sehr geringer NO-Konzentrationen. Da es sich um eine spektroskopische Methode handelt, ist der selektive Nachweis einzelner Isotopologe möglich. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ , wobei die letzten beiden Isotopologe für den Einsatz bei Markierungsexperimenten mit  $^{15}\text{N}$  und  $^{18}\text{O}$  von besonderem Interesse sind. Zudem ist die verwendete Methode extrem sensitiv und erreicht Konzentrationen im sub-parts-per-trillion (ppt) Bereich. Die maximale zeitliche Auflösung beträgt 20 ms, wobei auch Langzeitmessungen über mehrere Stunden möglich sind. Integration eines Massenflusssystems gewährleistet eine hohe Flexibilität bei der Probenaufgabe. Die hier vorgestellte und optimierte Apparatur verbindet somit die Vorteile eines extrem sensitiven, Isotopolog-selektiven Nachweises hoher zeitlicher Auslösung mit einer flexiblen Möglichkeit der Probenaufgabe. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde zudem die Methode der Resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisation (REMPI) verwendet. Als Anwendungsbeispiel für die Güte der LIF-Apparatur werden, nach der Diskussion zur Optimierung der Methode, Nachweisgrenzen für alle drei Isotopologe sowie Konzentrationsmessungen im menschlichen Exhalat und von Pflanzenausscheidungen vorgestellt. Als alternative und kostengünstige Methode wird die Eignung von Spektrallampen für den Nachweis von NO untersucht und diskutiert.

Neben einer Optimierung der unteren Nachweisgrenze für den isotopenselektiven NO-Nachweis sind auch spektroskopische Untersuchungen zur Anregung der, für den Nachweis verwendeten Übergänge, durchgeführt worden. Die jeweils vermessenen Spektren wurden dabei über eine Fit-Routine mit Simulationen verglichen, um spektroskopische Konstanten der angeregten Zustände zu berechnen. Im Zuge dieser Untersuchung sind die Übergänge  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ ,  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  und  $B^2\Pi_\Omega(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  im Wellenlängenbereich von 215 nm bis 228 nm betrachtet worden. Insbesondere konnte die Bestimmung von Konstan-

ten der Zustände  $A^2\Sigma^+(v' = 1)$  sowie  $B^2\Pi(v' = 1)$  des Isotopologes  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  verbessert werden. Zudem ist die strahlungslose Desaktivierung von angeregtem NO im Allgemeinen, sowie dessen Abhängigkeit vom Rotationsniveau des  $^{\text{O}}P_{12}$ -Zweiges von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ , untersucht worden. Schließlich wurde die verwendete Apparatur zum selektiven Nachweis einzelner NO-Isotopologe auf die Eignung bezüglich des Nachweises von  $\text{SO}_2$  untersucht, sowie auf evtl. auftretende Quersensitivitäten zwischen NO und  $\text{SO}_2$ .

## Kapitel 2

# Biologische Relevanz von NO und dessen Nachweis

### 2.1 NO in biologischen Systemen

Die biologische Relevanz von NO ist extrem vielfältig und in einer Einleitung nicht vollständig vorzustellen. Daher sollen in den folgenden Unterkapiteln nur exemplarisch einige der wichtigsten Systeme vorgestellt werden, bei denen NO eine zentrale Rolle einnimmt. NO wurde in Säugetieren, Fischen, Vögeln, wirbellosen Tieren, Pflanzen und Bakterien nachgewiesen. Die folgende Auswahl ist zum einen historisch, zum anderen mit Bezug auf aktuelle Relevanz zu sehen. Die Grenzen der gewählten Unterteilung sind zum Teil fließend.

#### 2.1.1 NO in der Atmosphäre

Seit dem Beginn der Industrialisierung kam es zu einem nahezu exponentiellen Anstieg der weltweiten Bevölkerung. Damit verbunden ist die zunehmende Nutzung fossiler Brennstoffe in den Industrieländern eine Hauptquelle für Bildung und Abgabe von NO bzw.  $\text{NO}_x$  an die Atmosphäre. In Entwicklungs- und Schwellenländer kommt die Verbrennung von Biomasse als weitere  $\text{NO}_x$  Quelle hinzu. Eine Übersicht über den aktuellen Beitrag einzelner Quellen zum globalen Haushalt von Stickoxiden gibt Tabelle 2-1. Insbesondere fossile Kraftstoffverbrennung, aber auch Verbrennung von Biomasse, sind nahezu zu 100% anthropogenen Ursprungs. Der anthropogene Beitrag durch Pflanzen und Böden beläuft sich auf etwa 40 %, was insbesondere auf die Kultivierung von Nutzpflanzen, deren Stickstoffdüngung und mikrobielle Aktivität zu-

**Tab. 2-1:** *Die wichtigsten Quellen von  $\text{NO}_x$  [1]. In Klammern ist die Schwankungsbreite verschiedener Untersuchungen angegeben.*

Quelle	Menge in [ $\text{Mt} \cdot \text{a}^{-1}$ ]
fossile Kraftstoffverbrennung	22 (15-29)
Verbrennung von Biomasse	6,7 (3-10,4)
Böden und Pflanzen	5,5 (3,3-7,7)
Blitz	2 (1-4)

rückzuführen ist [2–6]. NO-Produktion durch Blitze ist die bedeutendste rein natürliche Quelle [7]. Insgesamt werden weltweit jährlich ca. 40 Mt Stickoxide in die Atmosphäre eingebracht. Genaue Aussagen zur emittierten Menge sind allerdings schwierig und hängen stark von Modellsystemen ab. So müssen für den Einfluss von Böden beispielsweise der Einsatz mineralischer Dünger, städtische Abwässer, abwasserbehandelte Klärschlämme und Regenwasserzusammensetzung jeweils bei variierenden Temperaturen, Feuchtigkeitsgraden und pH-Werten in Betracht gezogen werden [8–10].

Die Ozonschicht der Erde befindet sich in der Stratosphäre mit einem Maximum der Ozonkonzentration in etwa 25 km Höhe. Hauptprozess ist hier die durch harte UV-Strahlung unter  $\lambda=240$  nm hervorgerufene Spaltung molekularen Sauerstoffs in Atome, die in einer Folgereaktion mit Sauerstoff zu Ozon reagieren [11]. Ozonabbau erfolgt durch Einwirkung von UV-Strahlung unter  $\lambda=310$  nm auf Ozon. Die beiden Prozesse beschreiben ein Gleichgewicht. Natürlich entstandene Spurengase wie beispielsweise  $H_2O$  oder  $CH_4$  fördern zudem den Ozonabbau. Diesen Effekt übt auch NO aus, meist als Folgeprodukt einer  $N_2O$  Zersetzung. In einem katalytischen Reaktionszyklus werden so Ozonmoleküle zu molekularem Sauerstoff zersetzt.  $N_2O$  gehört dabei, ähnlich wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), zu den anthropogenen Spurengasen. Handelsübliche Kohle enthält bis zu 2 % Stickstoff, welcher durch die Verbrennung zu NO oxidiert wird. Durch die hohen Temperaturen in Verbrennungsmotoren kommt es zu einer NO Bildung aus den Elementen. So entstandenes NO wird in der Atmosphäre weiter zu  $N_2O$  reduziert.

In erdnahen Schichten der Troposphäre sind die Temperaturen nicht hoch genug für eine NO-Oxidation durch Luftsauerstoff. Im Zusammenspiel mit OH-Radikalen wird hier in einer Reaktionskaskade  $NO_2$  gebildet. Durch Sonneneinstrahlung von  $\lambda \leq 400$  nm erfolgt photolytische Spaltung zu NO und atomarem Sauerstoff. Die so gebildeten Sauerstoffradikale reagieren mit molekularem Sauerstoff schnell weiter zu Ozon. Dieser Prozess findet beim Abtransport der Schadstoffe aus urbanen Ballungsräumen durch Winde statt. In den angrenzenden ländlichen Gegenden kommt es so zu einer Erhöhung des Ozongehalts. Bei besonderen Wetterlagen kann es auch zu extremen Erhöhungen der Ozonkonzentration in der Peripherie verkehrsreicher Städte kommen, dem so genannten Photosmog. In den Stadtzentren selbst sind die Konzentrationen durch den NO bedingten Abbau von  $O_3$  eher unbedenklich.

Um die Emission von Stickoxiden zu verringern wurden zahlreiche gesetzliche Auflagen zum Umweltschutz veröffentlicht. Dazu gehören unter anderen der Einsatz von Kraftfahrzeugkatalysatoren und in industriellem Umfeld die Rauchgasentstickung sowie die Entwicklung von Filterwerkstoffen [12]. Bei der Entstickung von Rauchgasen werden die Stickoxide mit Ammoniak umgesetzt. Es entstehen Stickstoff und Wasserdampf. Unterschieden wird hier nach der Reaktionstemperatur zwischen der *Selective Noncatalytic Reduction* bei etwa 900 °C und der *Selective Catalytic Reduction* bei 400 °C unter Einsatz von  $TiO_2$ -Katalysatoren. In geregelten Dreiweg-Katalysatoren werden die Schadstoffe, neben NO auch CO und kleine Kohlenwasserstoffe, unter

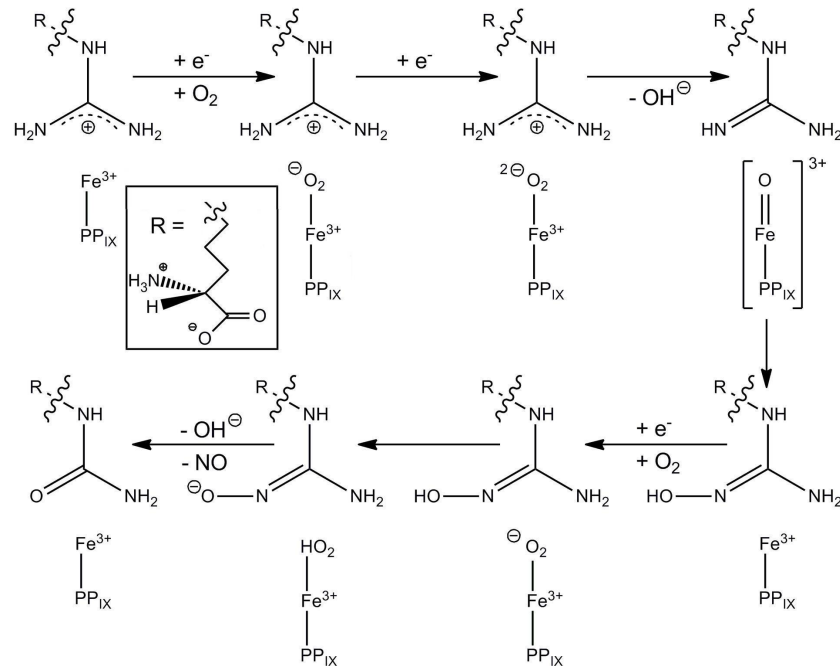
Katalysatoreinsatz auf bis zu 98% reduziert. Hierbei ist die Einstellung eines geeigneten Sauerstoffgehalts über eine  $\lambda$ -Sonde von entscheidender Bedeutung.

### 2.1.2 NO im menschlichen Körper

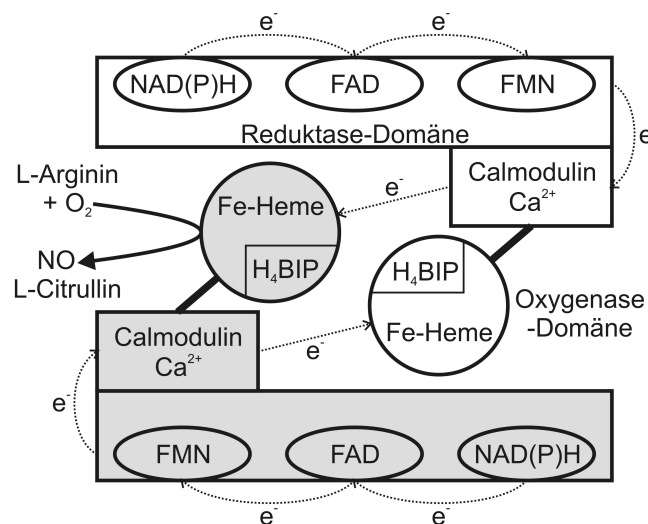
NO ist bei einer Vielzahl von Prozessen im menschlichen Körper beteiligt und daher von hoher medizinischer Relevanz. Das führte 1992 zur Nominierung „Molekül des Jahres“ der Zeitschrift *Science*. 1998 folgte die Ehrung von IGNARRO, FURCHGOTT und MURAD mit dem Nobelpreis für Physiologie und Medizin. Wie eingangs beschrieben beschäftigt sich ein Großteil der NO-relevanten Veröffentlichungen mit diesem Thema.

MURAD fand in den späten 1970er Jahren bei Experimenten mit Nitroglycerin heraus, dass durch dessen Anwendung Guanylylcyclase (GC) aktiviert wird, was nach Umwandlung in Cyclicsches Guanosinmonophosphat (cGMP) zu einer Relaxation des Muskelgewebes führt. Einige Jahre später entdeckte FURCHGOTT in Endothelzellen eine unbekannte Substanz, er benannte sie nach der Funktionsweise *endothelium-derived relaxing factor* (EDRF), die dazu in der Lage ist glattes Muskelgewebe zu relaxieren. Eine sich aus dem ersten Sachverhalt ergebende Hypothese war, dass Spuren von am Nitroglycerin befindlichen NO in die Zelle diffundieren und dort GC aktivieren, was auch später von MURAD durch weitere Versuche bestätigt werden konnte. Unabhängig von diesen Arbeiten stellte IGNARRO einige Jahre später fest, dass NO identisch mit EDRF ist. Demnach ist NO ein wichtiges Signalmolekül bei der Relaxation des glatten Muskelgewebes und somit für die Blutdruckregulierung im kardiovaskulären System. Nach diesen ersten Entdeckungen erlebte NO einen wahren Boom in der Forschung und ist, wie man heute weiß, in einer Vielzahl von Funktionen bei Säugetieren involviert. Zu den wichtigsten Gebieten gehören die Regulation neuronaler Übertragung im Gehirn, Lern- und Gedächtnisprozesse, Regulation der Genexpression, Immunabwehr und viele mehr.

NO kann prinzipiell durch enzymatische oder nicht-enzymatische Vorgänge generiert werden. Die Produktion von NO bei Säugetieren findet fast ausschließlich über das Enzym NO-Synthase (NOS) statt. Es handelt sich dabei um ein Homodimer, das in verschiedenen Ausprägungen auftaucht, je nach Aktivitätsbereich. Man kann eine Einteilung in 3 Isoformen vornehmen, der induzierten NOS (iNOS), der endothelialen NOS (eNOS) und der neuronalen NOS (nNOS). In der Bilanz wird die Aminosäure L-Arginin am terminalen Guanydin-Stickstoff über eine 5-Elektronen-Oxidation zu L-Citrullin und NO umgewandelt. Der genaue Reaktionsablauf ist bisher nicht in allen Einzelheiten geklärt. Einen Vorschlag zeigt das Schema in Abbildung 2-1 [13–15]. Die Untereinheiten der NOS bestehen jeweils aus einer N-terminalen Oxygenase- und einer C-terminalen Reduktase-Domäne. Schematisch ist das in der Abbildung 2-2 dargestellt. Die Oxygenase-Domäne enthält zwei Bindungstaschen, eine für L-Arginin und eine für den Pteridin-Cofaktor  $H_4$ Biopterin ( $H_4$ BIP), sowie eine Eisen-Protoporphyrin-IX Gruppe (Fe-Heme). In der Reduktase-Domäne befindet sich eine Bindungstasche für den Elektronendo-



**Abb. 2-1:** Vorschlag zum Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von L-Arginin zu L-Citrullin und NO. PP<sub>IX</sub> = Protoporphyrin IX.



**Abb. 2-2:** Schematische Darstellung der NOS-Homodimere, welche für die Bildung von NO verantwortlich sind. Der Mechanismus wird im Text beschrieben. Die Abkürzungen sind ebenfalls im Text erläutert.

nor Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (NADPH) sowie für die prosthetische Gruppe Flavin-Mononukleotid (FMN) und das Koenzym Flavin-Adenin-Dinukleotid (FAD). Zwischen beiden Domänen befindet sich eine Bindungstasche für Calmodulin. Die biologische Funktion und Aktivität von H<sub>4</sub>Biopterin ist weitestgehend unklar. Während nNOS und eNOS Ca<sup>2+</sup>-abhängig sind, ist dies für iNOS nicht der Fall. Da die mittlere Lebensdauer von NO unter physiologischen Bedingungen sehr gering ist, je nach Entstehungsort und Sauerstoffkonzentration der Umgebung wenige Millisekunden bis hin zu ein paar Sekunden [16], wird NO meist je nach Bedarf lokal produziert. Der Transport erfolgt dann primär durch Diffusion, selten auch über Derivatisierung und anschließender Regeneration.

Zu Regulierung des Blutdrucks im menschlichen Körper wird über die Ausschüttung von NO die Umwandlung von GTP zu cGMP angeregt. Dies veranlasst letztlich endothele Muskelzellen zur Relaxation, was zu einer Erweiterung der Blutgefäße und somit zum Absinken des Blutdrucks führt. Dieses Prinzip der Gefäßerweiterung wird auch durch den Wirkstoff Sildenafil, bekannt unter dem Markennamen Viagra<sup>®</sup>, gezielt genutzt. Dieser inhibiert den Abbaumechanismus von cGMP und verstärkt so den gefäßerweiternden Effekt im *corpus cavernosum* des Penis. Weiter werden auch so genannte NONOate in der medizinischen Forschung verwendet, die unter wässrigen Bedingungen mehrere Äquivalente NO freigegeben.

In der Immunabwehr des Körpers wird NO über die im Vergleich zu eNOS wenig regulierte iNOS produziert. Resultierende NO Mengen sind hierbei um bis zu drei Größenordnungen erhöht und relativ lang anhaltend vorhanden. Die zytotoxische Wirkung von hohen NO Konzentrationen wird von Makrophagen genutzt, die nach Erkennung körperfremder Proteine an Bakterien oder Viren NO gezielt freisetzen. Bei einer zu starken Antwort des Immunsystems und damit verbunden einer zu hohen Ausschüttung von NO, kann es zu einem septischen Schock kommen, da das im Überschuss vorhandene NO zu einem plötzlichen Abfall des Blutdrucks führt [17]. Aufgrund der hohen Immunabwehraktivität in den Atemwegen kann NO als nicht-invasiver Marker für die Erkennung von Atemwegserkrankungen wie beispielsweise Asthma verwendet werden.

Die Atemanalyse bezüglich der enthaltenen NO Konzentration ist, neben vielen anderen [18], meist als *volatile organic compounds* (VOCs) bezeichneten, Substanzen, heute eine gängige Methode zur Diagnostik und Momentaufnahme inflammatorischer Erkrankungen [19–30]. Für diesen Zweck ist eine Vielzahl von Methoden entwickelt worden [31–33], die zum Teil noch im Detail in Kapitel 2.4 vorgestellt werden. Richtlinien zur standardisierten Methodologie [34–36] sorgen für eine systematische und untereinander vergleichbare Untersuchung relevanter Erkrankungen. Dabei müssen insbesondere Faktoren wie Atemfrequenz, Art der Probennahme und die Unterscheidung zwischen nasal und im Mundraum entnommener Proben beachtet werden [37–40]. Problematisch sind oft gegenläufige Effekte verschiedener Einflussgrößen bezüglich des NO-Gehalts. Asthma-Patienten haben aufgrund der aktiven Immunabwehr einen 2-5fach erhöh-

ten NO-Ausstoß gegenüber gesunden Probanden. Zu einer Erhöhung von NO im menschlichen Exhalat führen unter anderem der Kontakt mit Allergenen und prinzipiell Luftverschmutzungen, die Einnahme von L-Arginin über Nahrung bzw. nitrit- und nitratreiche Speisen, Erkältungen, Lungenkrebs und viele mehr. Eine Verringerung verursacht z.B. Rauchen, aber auch einige Krankheiten [41, 42]. Erschwerend kommt hinzu, das auch im Mundraum befindliche Bakterien zur NO Bilanz beitragen. Mehr und mehr werden die Untersuchungen durch gezielten Einsatz von Isotopenmarkierungen, beispielsweise dem Einsatz von  $^{15}\text{N}$  markiertem L-Arginin, unterstützt [43–45].

Im zentralen und peripheren Nervensystem ist NO unter anderem an der neuronalen Signaltransmission beteiligt, besitzt aber noch eine Vielzahl weiterer Funktionen, die zum Teil noch nicht vollständig aufgeklärt sind. nNOS, ebenso wie eNOS, konnte aber in nahezu allen Gehirnbereichen nachgewiesen werden [46]. Beispielsweise aktiviert NO dort  $\text{Ca}^{2+}$ -aktivierte  $\text{K}^{+}$  Kanäle in speziellen Nervenendungen [47]. Schon früh wurde entdeckt, dass über den L-Arginin/NO Reaktionsweg ein Anstieg an cGMP Produktion hervorgerufen wird [48]. Eine zentrale Rolle von NO wird bei der Hirnentwicklung, Lernprozessen und dem Langzeitgedächtnis gesehen. Somit ist das Verständnis der Rolle von NO im Nervensystem auch indirekt mit der Erforschung der Alzheimererkrankung verbunden.

Neben den genannten Aspekten kann NO aber auch den Zelltod einleiten. Dies kann unter anderem durch oxidativen Stress oder DNA-Zerstörung erfolgen [49].

### 2.1.3 NO in Pflanzen und Böden

Vergleichbar mit dem plötzlichen Interesse Ende der 1980er Jahre an NO im menschlichen Körper, erlebte die Rolle von NO in Pflanzen einen ähnlichen Boom Ende der 1990er Jahre [50]. Inzwischen ist bekannt, dass NO innerhalb von Pflanzen an einer riesigen Anzahl von Prozessen beteiligt ist. So ist NO, um nur einige Themen anzuschneiden, an der Zelldifferenzierung und Verholzung bei Pflanzen beteiligt, ebenso an der Wurzelentwicklung, an Alterung und am programmierter Zelltod sowie an der Signalgebung bei biotischem und abiotischem Stress [51] und vielem mehr.

Als Analogon zur NOS in physiologischen Systemen wird in Pflanzen weitestgehend über die Nitratreduktase (NR) NO metabolisiert. Die Expression von NOS wurde zwar aufgrund einiger indirekter Hinweise ausführlich diskutiert, aber bisher nicht abschließend bestätigt. Neben der NR gibt es Hinweise auf weitere NO Quellen. In der NR ist NO genau genommen allerdings nur ein Nebenprodukt. In erster Linie katalysiert die NR eine 2-Elektronen Reduktion von Nitrat zu Nitrit. Anschließend findet weitere Reduktion bis hin zum Ammonium-Ion statt, das dann beispielsweise in geeignete Aminosäuren eingebaut werden kann. Genau wie NOS ist NR ein Homodimer. Analog ist die Quelle der Elektronenübertragung NAD(P)H. Ebenso enthält



NR das Koenzym FAD und eine Häm-Eisengruppe sowie eine Mo-Molybdopterin Einheit (Mo-MPT).

Analog zu physiologischen Systemen ist NO meist nur lokal und in sehr geringen Konzentrationen vorhanden, was spezielle Nachweismethoden erfordert. Auf eine Übersicht über die Methoden wird später noch eingegangen. Ein weiteres Problem ist die Vielzahl von Einflussfaktoren bei Untersuchungen. Zum einen kann NO direkt in der Pflanze metabolisiert werden. Allerdings kann auch über die Blätter NO an die Umgebung abgegeben bzw. über diese aufgenommen werden. Bei der Detektion von NO ist die genaue Herkunft damit oft unklar, so dass es schwierig ist, exakte Bilanzen aufzustellen. Weiter kann die Pflanze auch über die Wurzeln NO sowie Nitrat und Nitrit aufnehmen, sei es über bakterielle Erzeugung oder Düngung. Insbesondere beim Ausschluss alternativer NO Quellen oder Senken kann der Einsatz von isopenmarkierten Substanzen in Kombination mit einer isotopenselektiven Detektion von NO dazu beitragen, Reaktionswege und Mechanismen besser verstehen zu können.

#### 2.1.4 NO in Bakterien

Ein spannendes und aktuelles Forschungsfeld ist die Rolle von NO bei Bakterien [52]. NO ist dabei ein Zwischenprodukt im Denitrifikationsprozess denitrifizierender Bakterien, der für die stufenweise Reduktion von Nitrat zu Stickstoff zuständig ist [53]. Endogen entstandenes NO sollte in der Lage sein durch Diffusion den Entstehungsort zu verlassen, was auch durch Messung des NO-Gehaltes außerhalb von Bakterien bestätigt werden konnte [54]. Hierbei wurde ein über einer Bakterienkultur denitrifizierender Spezies angelegter Argon-Fluss über Chemilumineszenz bezüglich des NO-Gehaltes analysiert. Dieser Sachverhalt ist insbesondere bei der Betrachtung des Einflusses von NO-Abgabe in die Atmosphäre durch Böden von Bedeutung [55]. Dennoch ist die Diskussion über das Diffusionsverhalten zurzeit kontrovers. Vermutlich ist NO für die Signalgebung in Bakterien zuständig. Zudem müssen aber auch Erkennungs- und Abbaumechanismen des cytotoxischen NOs vorhanden sein. Diese sind insbesondere für nicht-denitrifizierende Bakterien in der Umgebung von denitrifizierenden Spezies von Bedeutung. Auch im menschlichen Körper sind einige Bakterien dazu in der Lage, das über die Immunabwehr des Körpers produzierte NO effektiv zu erkennen und dementsprechend über die Einleitung von Abwehrmechanismen entweder NO abzubauen bzw. sich dagegen zu schützen.

Bisher wurden drei unterschiedliche Arten von Nitrit-Reduktasen in Bakterien entdeckt. Die Cytochrom  $cd_1$  Nitrit-Reduktase und die Kupfer Nitrit-Reduktase katalysieren eine ein-Elektronenreduktion von Nitrit zur Bildung von NO. Die Cytochrom c Nitrit-Reduktase nimmt eine Reduktion zu Ammoniak vor. Das Vorkommen der Reduktasen unterscheidet sich je nach Bakterienstamm. Für eingehende Beschreibungen der Vorgänge sei auf die Literatur verwiesen [52]. Eine dem NOS in Säugetieren ähnliche bakterielle NOS (bNOS) wurde in der Mitte der 1990er gefunden [56, 57].

**Tab. 2-2:** *Natürliche Isotopenverteilung den Elemente N und O [58].*

Element	Masse	Variationsbreite (Mol%)	Zusammensetzung (Mol%)
N	14	0,99579-0,99654	0,99636(20)
	15	0,00346-0,00421	0,00364(20)
O	16	0,99738-0,99776	0,99757(16)
	17	0,00037-0,00040	0,00038(10)
	18	0,00188-0,00222	0,00205(14)

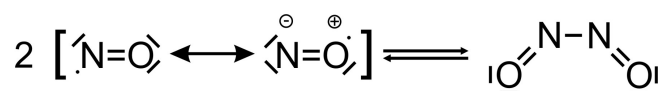
**Tab. 2-3:** *Natürliche Isotopenverteilung von NO.*

Isotopolog	natürliche Häufigkeit %
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	99,3939
$^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	0,0379
$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	0,2043
$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	0,3631
$^{15}\text{N}^{17}\text{O}$	0,0001
$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	0,0007

## 2.2 Einsatz der Isotopenmarkierung

Wie zuvor schon erwähnt ist der Einsatz von markierten Substanzen eine gängige Methode, um Reaktionsmechanismen oder kinetische Fragestellungen zu untersuchen. So kann beispielsweise  $^{15}\text{N}$  dotiertes L-Arginin verwendet werden, welches im Körper zu  $^{15}\text{NO}$  umgewandelt wird. Somit kann die Abweichung von der natürlichen Isotopenverteilung dann im menschlichen Exhalat bestimmt werden, um Rückschlüsse auf das zeitliche Metabolismusverhalten ziehen zu können [44]. Für diese Art Experiment ist es von Vorteil, möglichst eine breite Palette unterschiedlicher Isotopologe spezifisch nachweisen zu können. Für die Erweiterung gängiger Methoden wird in dieser Arbeit dafür unter anderem der selektive Nachweis von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  untersucht, um auch Dotierungsexperimente mit  $^{18}\text{O}$  zu ermöglichen.

Bei der Ermittlung von Änderungen der natürlichen Isotopenverteilung ist eine exakte Kenntnis der natürlichen Verteilung notwendig. Die genaue Verteilung ist dabei abhängig vom Ort der Messung. So gibt es beispielsweise Senken, die mit einem Isotopolog angereichert sind. Des Weiteren schwanken die ermittelten Werte je nach Genauigkeit der bei einer Studie verwendeten Nachweismethode. Für den Stickstoff sind 16 verschiedenen Isotopen bekannt, davon 2 stabil und unter natürlichen Bedingungen anzufinden. Sauerstoff besitzt 17 Isotope wovon 3 stabil sind. Durch Kombination sind somit 6 verschiedene stabile Isotopologe von NO in der Natur zu finden. Eine Übersicht über die Elementhäufigkeiten gibt die Tabelle 2-2 [58], die daraus berechneten Molekülhäufigkeiten sind in Tabelle 2-3 dargestellt. Für praktische Zwecke sind lediglich  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  und  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  interessant, letzteres durch sein geringes natürliches Vorkommen nur bei gezielten Markierungsexperimenten.



**Abb. 2-3:** Mesomere Grenzstrukturen vom NO-Monomer in Lewis-Schreibweise und Übergang zum Dimer.

## 2.3 Physikalische und chemische Eigenschaften von NO

Die physikalischen und insbesondere die chemischen Eigenschaften von NO sind extrem vielfältig und können im Rahmen dieser Einleitung nur punktuell behandelt werden. Für eine ausführliche Darstellung sei auf das Buch von IGNARRO und MURAD [59] verwiesen. Auf biologisch relevante Themengebiete wurde bereits im vorangegangenen Kapitel hingewiesen. Die anorganische Komplexchemie der Nitrosyl-Komplexe wird eingehend von ENEMARK und FELTHAM behandelt [60]. Detaillierte Einblicke in die Photochemie geben HEICKLEN und COHEN [61]. Das Themengebiet der Atmosphärenchemie von NO wurde von ATKINSON zusammengefasst [62]. Auf spektroskopische Eigenschaften wird in Kapitel 3.1 eingegangen.

NO ist ein paramagnetisches Molekül, besitzt also ein ungepaartes Elektron und somit Radikalcharakter. Ein Großteil der chemischen Eigenschaften lässt sich auf diesen Sachverhalt zurückführen. Dennoch ist die Reaktivität insgesamt, wie sie normalerweise mit radikalischen Spezies verknüpft ist, relativ gering. Selbst eine Dimerisierung, in Abbildung 2-3 in Lewis-Schreibweise dargestellt, ist stark gehemmt. In gasförmigem Zustand liegt das Gleichgewicht ganz auf der linken Seite. Erst in flüssigem oder festem Zustand erfolgt die Dimerisierung. Die cis-Form ist dabei stabiler als die trans-Form. Die Bindungsordnung von NO beträgt nach klassischer Ansicht 2,5. Ein Molekülorbital(MO)-Diagramm wird in Abbildung 2-4 gezeigt. Die Berechnung der Energieniveaus wurde in Zusammenarbeit mit Jan Frähmcke, TU Braunschweig - Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, durchgeführt. Verwendet wurde eine Hartree-Fock Rechenmethode mit 6311+g(3df)-Basissatz. Die optimierte NO-Struktur hat eine Bindungslänge von 1,1129 Å. Die MO-Niveaus  $4\sigma^*$  und  $5\sigma$  besitzen vornehmlich nicht-bindenden Charakter. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Betrachtung des AX-Rydberg-Übergangs des ungepaarten Elektrons aus dem antibindenden  $3\pi_y^*$  Orbital in ein unbesetztes 3s-Atomorbital mit vornehmlich Sauerstoffcharakter [63]. Dieser Übergang führt zu einer Erhöhung der Bindungsordnung auf 3 und somit zu einer Verkleinerung des Gleichgewichts-Atomabstandes im Molekül. Der zudem in dieser Arbeit untersuchte BX-Übergang entspricht vermutlich einem Übergang des  $3\pi_y^*$  Elektrons in das unbesetzte  $4\pi_x^*$ .

Bezüglich des Redox-Verhaltens nimmt NO eine zentrale Rolle unter den Stickoxiden ein. Eine Übersicht gibt Abbildung 2-5. Ausgangspunkt für eine stufenweise Oxidation ist Ammoniak, was auch bei der großtechnischen Herstellung von NO zur Salpetersäureherstellung genutzt wird. Der entgegengesetzte Weg der stufenweisen Reduktion von Salpetersäure (ausgehend also vom Nitrat-Anion) findet im Labormaßstab zur Darstellung von NO Anwendung. Der geschilderte

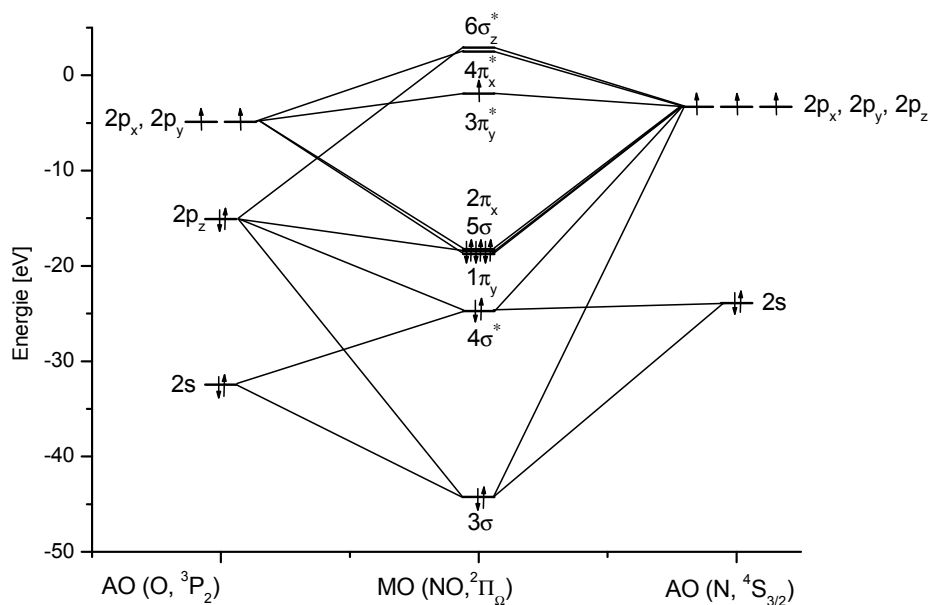


Abb. 2-4: MO-Diagramm für NO, berechnet über Hartree-Fock 6311+g(3df) Basissatz. AO = Atom-orbital, MO = Molekülorbital

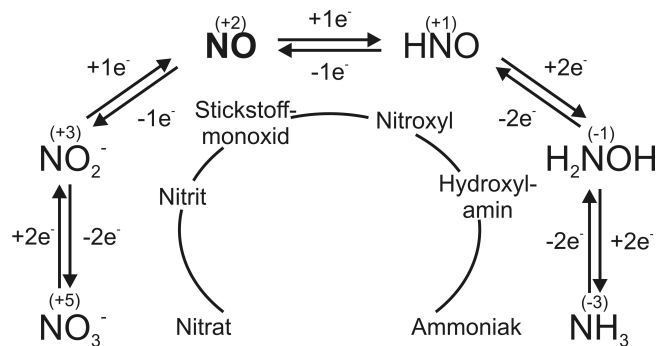


Abb. 2-5: Übersicht des Redox-Verhaltens von NO. Die in Klammern befindlichen Zahlen über dem jeweiligen Molekül geben die formale Oxidationszahl des Stickstoffs wieder.

Redox-Prozess ist von entscheidender Wichtigkeit bei der Betrachtung der Reaktivität von NO in biologischen Umgebungen, wie beispielsweise in Säugetieren, Pflanzen, Bakterien und Böden.

Unter Normalbedingungen ( $p = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T = 273,15 \text{ K}$ ) ist das farb- und geruchlose NO gasförmig. Kondensation findet bei  $121 \text{ K}$  statt, Erstarren setzt bei  $109 \text{ K}$  ein. Die Dichte unter Normalbedingungen beträgt  $\rho = 1,3402 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ , die Wasserlöslichkeit ist gering mit  $67 \text{ mg/l}$ . Von NO gehen akute und chronische Gesundheitsgefahren aus. Es ist brandfördernd, sehr giftig und ätzend. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) beträgt  $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  (ca.  $25 \text{ ppm}$ ). Unter zunehmender NO Konzentration werden in der Luft mit Sauerstoff braune Dämpfe von  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$  gebildet. Bei erhöhter Temperatur ist NO chemisch instabil, die Standardbildungsenthalpie beträgt  $\Delta_f H_{\text{Gas}}^0 = 90,29 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [64]. Die Bildung aus Sauerstoff und Stickstoff verläuft allerdings ausgesprochen schlecht. Bei Temperaturen um die  $3000 \text{ K}$  können Werte um die  $5 \text{ vol\%}$  erreicht werden. Aufgrund der Metastabilität von NO findet unter  $700 \text{ K}$  praktisch keine Zersetzung statt.

## 2.4 Nachweismethoden für NO

Hand in Hand mit dem seit Ende der 1970er beginnenden steilen Anstieg der NO Forschung ging immer auch die Entwicklung neuer Methoden zur Detektion einher [65, 66]. Ging es Anfangs noch um die Verbesserung der Nachweisgrenze und zunehmende Selektivität, so rückte später der isotopenselektive Nachweis in den Vordergrund experimenteller Bemühungen. Die beste zu verwendende Nachweismethode ist dabei stark abhängig vom zu observierenden Medium, ob es sich also beispielsweise um Messungen in der Gasphase oder *in vivo* handelt. Im Folgenden sollen einige der wichtigsten und meist angewandten Methoden etwas näher beschrieben werden. In diesem Kontext wird dann auf Vor- bzw. Nachteile gegenüber der in dieser Arbeit verwendeten Ein-Photon (1P) Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) Spektroskopie eingegangen. Tabelle 2-4 gibt einen Überblick über die diskutierten Methoden, deren jeweilige Einsetzbarkeit und maximale Nachweisgrenze. Auf die alternativ in dieser Arbeit entwickelte Methode des NO-Nachweises mittels Spektrallampen wird gesondert in einem späteren Kapitel eingegangen.

### 2.4.1 Massenspektroskopische Methoden und REMPI

In der Massenspektroskopie (MS) kommt eine Vielzahl unterschiedlicher Techniken zum Einsatz [67–75]. Grundprinzip ist dabei, dass das in die Gasphase überführte Zielmolekül ionisiert wird. Die Ionisation kann durch Anwendung verschiedener Methoden erreicht werden. Das ionisierte Molekül wird anschließend durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Die Auftrennung des Molekularstrahls in verschiedene Massen kann dann wiederum über unterschiedliche Methoden erfolgen. Bei der Betrachtung der Laufzeit ionisierter Moleküle ist diese abhängig von dem Verhältnis  $m/ze$  der Masse  $m$  zur Ladung  $ze$ . Leichte Teilchen werden von einem am Ende

**Tab. 2-4:** Vergleich zwischen verschiedenen Methoden zur Detektion von NO in der Gasphase. In Klammern ist die benötigte Mittelungszeit für die genannte Nachweisgrenze angegeben, falls diese bekannt ist. Eine Erläuterung der Methoden wird im Text gegeben. <sup>a</sup> Schätzwert, <sup>b</sup> keine Isotopolog-Selektivität in dieser Studie.

Methode	Nachweisgrenze	Isotopolog-selektiv
Faraday-LMR	1 ppb (0,8 s)	+
PAS	10 ppt <sup>a</sup> (-)	+
CRDS	10 ppt (1 s)	+
Chemilumineszenz	5 ppt (200 s)	-
REMPI	0,9 ppt (20 s)	+
1P-LIF	0,8 ppt (100 s)	+
2P-LIF	0,4 ppt (100 s) <sup>b</sup>	+

der Driftstrecke befindlichen Detektor früher detektiert als schwerere Moleküle der gleichen Ladungszahl. Die so erreichte Auflösung ist dabei besser als die atomare Masseneinheit u. Somit können auch verschiedene Isotopologe eines Moleküls unterschieden werden. Eine Unterscheidung zwischen  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  mit den jeweiligen Massen 30 u, 31 u und 32 u ist daher prinzipiell möglich. Zwischen Molekülen derselben Masse kann allerdings nicht unterschieden werden, wie das beispielsweise für das Paar  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$  der Fall ist. Auch die MS ermöglicht nicht-invasive on-line Messungen.

Die Möglichkeit der Resonanzverstärkten Multiphotonenabsorption (REMPI) zur Ionisation des Zielmoleküls, die ein Teil dieser Arbeit war, wird in einem späteren Kapitel noch ausführlich behandelt. Im Gegensatz zu konventionellen massenspektroskopischen Methoden kann dabei über die Wahl der Anregungsfrequenz auch zwischen Molekülen identischer Masse unterschieden werden. Die experimentelle Nachweisgrenze für NO liegt hier bei etwa 1 ppt [76].

## 2.4.2 Absorptionsmessungen

Bei klassischen Absorptionsmessungen wird unter Berücksichtigung des Lambert-Beerschen Gesetzes die Änderung der eingestrahlten Lichtintensität zur Intensität der nach Durchlauf der Probe emittierten Strahlung gemessen. Die Menge der absorbierten Strahlung ist dabei Abhängig von der Konzentration der absorbierenden Spezies. Je nach Selektion der Wellenlänge kann so produktspezifisch gemessen werden. Generell bedarf diese Methode keiner Kalibrierung, es handelt sich folglich um eine absolute Messung. Zum Einsatz kommen meist IR-Quellen, aber auch UV Messungen sind möglich [77–81]. Eine Übersicht über weitere Absorptionsmethoden gibt die Literatur [66].

### 2.4.2.1 Cavity Ringdown Spektroskopie

Eine der bedeutendsten Spielarten der Absorptionsspektroskopie ist die *Cavity Ringdown Spectroscopy* (CRDS) [82–84]. Kernstück dieser Methode ist eine durch zwei hochreflektierende Spiegel begrenzte Kavität. Das eingekoppelte Licht wird hier zwischen den, das Medium begrenzenden, Spiegeln hin und her geworfen. Ein Bruchteil des Lichts verlässt dabei nach jedem Durchlauf die Kavität auf der Rückseite und wird über einen geeigneten Detektor aufgezeichnet. Ergebnis ist eine exponentielle Abklingkurve der Lichtintensität, über die die Konzentration der vermessenen Spezies bestimmt werden kann. Da die Absorption über rovibronische Übergänge verläuft, ist mittels Variation der eingestrahnten Wellenlänge auch eine isotopenselektive Konzentrationsbestimmung möglich. Das zu vermessende Gas kann über ein flexibles Massensystem durch die Kavität geleitet werden, wodurch nicht-invasive on-line Messungen möglich sind. Für NO beträgt die Nachweisgrenze etwa 10 pptv. Gegenüber anderen Absorptionsmethoden nutzt die CRDS, dass durch Einsatz der Spiegel eine Absorptionsstrecke extremer Länge (bis hin zu einigen Kilometern) simuliert wird, was quasi als Weiterentwicklung von Multipass-Zellen zu verstehen ist.

### 2.4.2.2 Lasermagnetische Resonanz

Bei der Faraday *Lasermagnetic Resonance* (LMR) Spektroskopie wird an die zu vermessende Probe ein Magnetfeld angelegt, was bei paramagnetischen Radikalen zu einer Drehung des in die Kavität eingestrahnten Lichts in Abhängigkeit von der Konzentration führt. Gegenüber anderen Methoden wird hier unter Verwendung einer konstanten Wellenlänge, beispielsweise eines CO-Lasers, gemessen. Durch den Zeeman-Effekt und die dadurch erfolgende Aufspaltung entarteter Energieniveaus in einem magnetischen Feld können über eine Variation des Magnetfeldes isotopenselektiv Übergänge in Resonanz mit dem CO-Laser gebracht werden [85–91].

### 2.4.2.3 Elektronenspinresonanz

Eine der LMR-Spektroskopie ähnliche Methode ist die Elektronenspinresonanz (ESR), oft auch als *Electron Paramagnetic Resonance* (EPR) bezeichnet. Bei Molekülen mit permanent paramagnetischem Moment kommt es nach Anlegen eines magnetischen Feldes zu einer Aufspaltung entarteter Energieniveaus (Zeeman-Effekt), was in Kombination mit resonanter Mikrowellenstrahlung zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden kann [92, 93]. Diese Methode ist insbesondere für komplexiertes NO geeignet, beispielsweise zur Untersuchung der Anbindung von NO an das Eisen einer Häm-Gruppe.

#### 2.4.2.4 Photoakustische Spektroskopie (PAS)

Die Photoakustische Spektroskopie ist ebenso eine Spielart der Absorptionsspektroskopie. Strahlungslose Deaktivierung von angeregten Molekülen führt zu einer Temperaturerhöhung des Mediums durch Energietransfer in Translationsfreiheitsgrade. Der Prozess ist dabei um so intensiver, je eher die strahlungslose Relaxationszeit mit der strahlenden Lebenszeit des angeregten Zustands konkurriert. Eine Modulation der anregenden Strahlungsquelle bei einer akustischen Frequenz führt dann zu einer sich periodisch ändernden Temperatur im System. Damit einhergehend ändert sich auch der Druck periodisch, dessen Änderung wiederum durch ein akustisches Signal über ein sensibles Mikrofon detektiert werden kann. Die Methode ist für eine Vielzahl von Spurengasen geeignet [94, 95]. Die theoretische Nachweisgrenze für NO liegt bei etwa 10 pptv [96]. Messungen können dabei unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden. Nicht-invasive on-line Untersuchungen dynamischer Prozesse sind möglich.

#### 2.4.2.5 Fluoreszenzmethoden

Die Fluoreszenzmessung an gasförmigen Molekülen ist eine extrem sensitive und selektive Methode. Da diese Arbeit Fluoreszenz zur Detektion von NO verwendet, wird diese Methode noch in Kapitel 3.1.1. detailliert beschrieben. Prinzipiell wird hierbei das zu detektierende Gas im UV angeregt und die zeitlich verzögerte Fluoreszenz aufgezeichnet. Die Intensität der Fluoreszenz korreliert dabei mit der Konzentration der anwesenden Spezies. Strahlungslose Deaktivierung durch Stöße kann dabei die maximal zu detektierende Fluoreszenz verringern. Prinzipiell kann zwischen einer 1P Anregung [97–101] und einer Zwei-Photonen (2P) Anregung [102–106] unterschieden werden. Mit beiden Methoden ist es möglich, isotopenselektiv zu messen. Nicht-invasive on-line Messungen sind durch sehr flexible Messbedingungen möglich. Die Zeitauflösung der Methoden ist jeweils nur durch das verwendete Lasersystem begrenzt. Fluoreszenzmessungen sind zudem in einem breiten Druckbereich von Bruchteilen von mbar bis hin zu einigen 10 Atmosphären anwendbar. Prinzipiell sind auch Drei-Photonen Anregungen möglich [107]. Diese Prozesse sind allerdings sehr unwahrscheinlich und daher für quantitative Untersuchungen nicht geeignet.

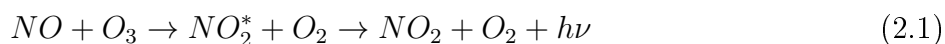
#### 2.4.3 Chemilumineszenz

Die Chemilumineszenzmessung wird meist von kommerziell erhältlichen NO-Detektoren verwendet. Sie kommen sowohl in der Forschung als auch in medizinischen Einrichtungen zum Einsatz. Kommerzielle Geräte erreichen bei Mittelungszeiten von ca. 5 s eine Nachweisgrenze von etwa 1 ppbv NO, was beispielsweise für Atemluftuntersuchungen ausreichend sensitiv ist (man erwartet hier Konzentrationen zwischen 10 und 100 ppbv) [108]. Spezielle Weiterentwicklungen erreichen bei langen Mittelungszeiten Nachweisgrenzen von etwa 5 pptv [109–111].



Es können nicht-invasive Messungen im on-line Modus durchgeführt werden. Nachteil dieser Methode ist, dass sie nicht für Markierungsexperimente geeignet ist, da eine Unterscheidung zwischen verschiedenen NO Isotopologen nicht möglich ist.

Bei der Chemilumineszenzmessung wird NO chemisch umgesetzt, meist unter Zugabe von Ozon. Das bei dieser Reaktion entstehende NO<sub>2</sub> liegt in einem angeregten Zustand NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> vor.



Die nachfolgende Deaktivierung durch Aussenden eines Photons der Energie  $h\nu$  wird detektiert. Nach anfänglicher Kalibrierung des Systems kann dann das erhaltene Chemilumineszenzsignal einer NO-Konzentration zugeordnet werden. Die verwendeten Geräte sind meist klein und handlich und eignen sich daher für den Einsatz in medizinischen Einrichtungen.

#### 2.4.4 Weitere Methoden

Neben den genannten Methoden gibt es noch eine Vielzahl weiterer, die an dieser Stelle aber nur kurz erwähnt werden sollen. So ist eine NO Detektion auch möglich mit dem Einsatz von diversen Gassensoren. Elektroden könne beispielsweise amperometrisch über Cyclovoltametrie die NO Konzentration in der Gasphase bestimmen [112, 113].

Auch durch Ausbildung chemischer Bindungen kann NO nachgewiesen werden. Insbesondere für den *in vivo* Einsatz wurden spezielle, ausschließlich NO-bindende Reagenzien entwickelt. Der anschließende Nachweis kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. So kann die komplexierte Spezies über *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) nachgewiesen werden [114]. Noch eleganter funktionieren so genannte Sensor-Kits. Nach der Komplexierung mit NO erfolgt Fluoreszenz des Systems, die dann über bildgebende Verfahren detektiert werden kann. So könne auch ganze Zellen auf NO Aktivität hin untersucht werden. Auch das Prinzip des *Fluorescence Resonance Energy Transfer* (FRET) kann eingesetzt werden.

## 2.5 Schwefeldioxid: Relevanz, physikalische Eigenschaften und Nachweis

Ebenso wie NO ist SO<sub>2</sub> ein Luftschadstoff und von enormer globaler Relevanz. Hauptquelle ist dabei die Verbrennung fossiler Rohstoffe mit einem Anteil von ca. 75% [115]. Insbesondere Stein- und Braunkohle sowie Schweres Heizöl enthalten bis zu 4 % Schwefel, der bei Verbrennung zu SO<sub>2</sub> umgesetzt wird. Der jährliche Ausstoß beträgt etwa 1,5 Mt und wurde in den letzten 30 Jahren durch den Einsatz von Abgasentschwefelungsanlagen drastisch reduziert. Die 3 bedeutendsten Methoden sind dabei das Calciumverfahren, das Wellmann-Lord-Verfahren und das Magnesiumverfahren [11].

Neben Gesundheitsbedenken wegen Schädigung der Atemwege (MAK liegt bei  $1,3 \text{ mg} \cdot \text{m}^3$ , der  $\text{LD}_{50}$ -Wert für Ratten durch Inhalation bei 2520 ppmv), ist  $\text{SO}_2$  auch für die Versäuerung von Gewässern und Böden verantwortlich, sowie für die Zerstörung von Gebäuden und Wäldern. Der Saure Regen entsteht unter anderem von in ihm gelösten  $\text{SO}_2$ , was zu einer Versäuerung von Böden und Gewässern führen kann. In carbonhaltigen Bauwerke werden durch  $\text{SO}_2$  Sulfate gebildet. Diese besitzen ein größeres Volumen und führen so zu Rissbildung.  $\text{SO}_2$ , das Anhydrid der Schwefligen Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , ist ein farbloses und stechend riechendes Gas. Es ist korrodierend und löst sich gut in Wasser (45 L  $\text{SO}_2$  pro L Wasser bei  $15^\circ\text{C}$ ). Aufgrund der reduzierenden Wirkung wird  $\text{SO}_2$  als Desinfektions- und Konservierungsmittel verwendet, beispielsweise zur Ausschwefelung von Weinfässern und zur Konservierung von Trockenfrüchten und Fruchtsäften. Das gewinkelte Molekül wird technisch durch Verbrennung von Schwefel hergestellt.

Der Nachweis von  $\text{SO}_2$  erfolgt meist über Fluoreszenzmessungen oder Massenspektrometrie [116]. Das Molekül ist dabei von entscheidender Bedeutung bei der Betrachtung atmosphärischer Prozesse. Entweder gasförmig oder als Aerosol vorkommend ist es entscheidend an der globalen und regionalen Atmosphärenchemie beteiligt, sowie an der Strahlungsbilanz der Atmosphäre. Neben der Klimarelevanz hat die  $\text{SO}_2$  Detektion insbesondere auch gesundheitliche Relevanz [117]. Spektroskopische Untersuchungen sind neben der Anwendung in der Atmosphärenchemie auch für die Astronomie von Bedeutung. So ist  $\text{SO}_2$  beispielsweise als ein wichtiger Bestandteil der Venus-Atmosphäre interessant in Hinblick auf die Planetenerwärmung bzw. Abkühlung durch Absorption von Sonnenlicht [118–120]. Dieser Effekt konnte 1991 auf der Erde nach dem Ausbruch des Vulkans Pinatubo auf den Philippinen eindrucksvoll beobachtet werden. Durch den Ausbruch sind in kürzester Zeit schätzungsweise 20 Millionen Tonne Schwefel in die Atmosphäre gelangt was im darauf folgenden Jahr zum Absinken der mittleren weltweiten Temperatur um  $0,5^\circ\text{C}$  führte. Der Schwefel wurde zu  $\text{SO}_2$  umgesetzt, das wiederum unter atmosphärischen Bedingungen zur vermehrten Bildung von Sulphat-Partikeln führte. Diese reflektieren einen kleinen Teil der eingestrahlten Sonnenstrahlen und verringern somit die bodennahe Temperatur. Der Chemiker und Nobelpreisträger PAUL CRUTZEN schlug daraufhin 2006 vor, das Steigen der mittleren Erdtemperatur, vermutlich hervorgerufen durch den Treibhauseffekt, durch das Einbringen von Schwefel in die Atmosphäre zu verringern.

# Kapitel 3

## Theoretischer Teil

Dieses Kapitel wird im Folgenden die theoretischen Hintergründe der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse näher beleuchten. Zunächst werden die Methoden LIF und REMPI näher vorgestellt und beschrieben. Es folgt eine ausführliche Diskussion der Spektroskopie von NO, insbesondere der  $\gamma$ -Bande und der  $\beta$ -Bande. Anschließend erfolgt ein theoretischer Vergleich zwischen den Übergängen  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  und  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  hinsichtlich der Nachweisempfindlichkeit von NO. Abschließend werden unterschiedliche Querempfindlichkeiten diskutiert, die den selektiven Nachweis von NO beeinflussen können. Hierzu gehören unter anderem die Reaktion von NO mit anderen Molekülen, die Bildung von NO in der Messkammer oder eine Verringerung der detektierbaren Fluoreszenz durch strahlungslose Desaktivierung von angeregtem NO. Letztlich wird kurz auf die spektroskopische Untersuchung von  $SO_2$  eingegangen.

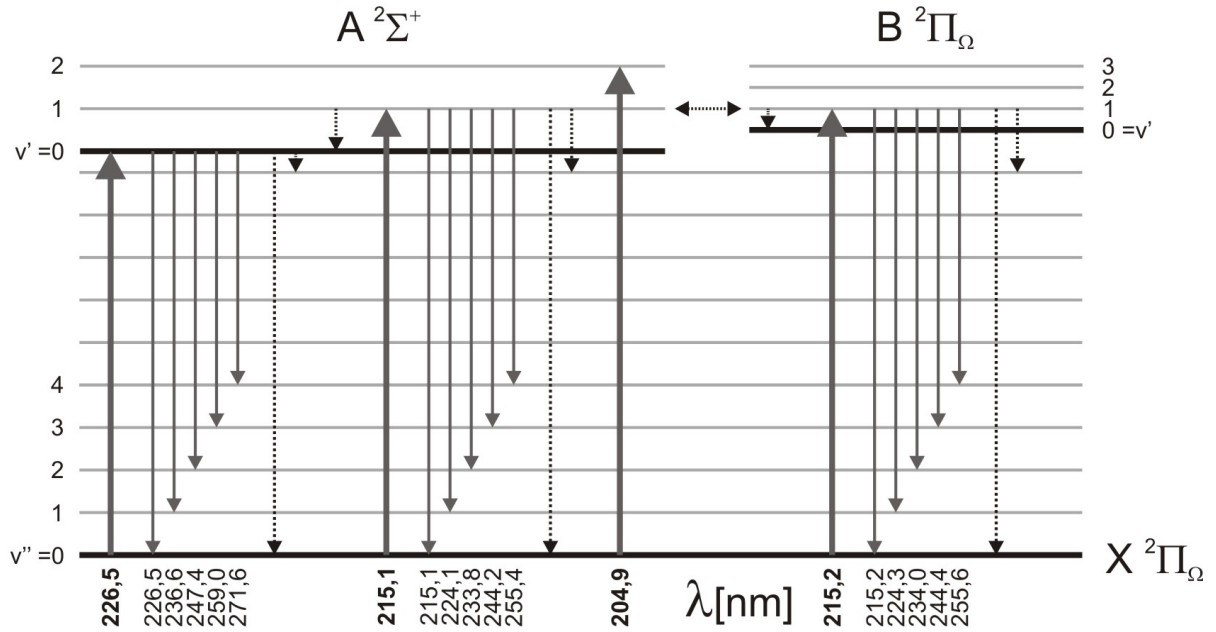
### 3.1 Stickstoffmonoxid

#### 3.1.1 LIF

Durch Absorption eines Lichtquants der Energie  $E = h\nu$  wird NO elektronisch angeregt. Dabei ist  $h$  die PLANCK-Konstante und  $\nu$  die Frequenz der betrachteten Lichtwelle. Im Vakuum ist  $\nu$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  über Gleichung 3.1 verknüpft. Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist  $c$ .

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (3.1)$$

Die Deaktivierung des angeregten Zustands kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. So kann unter Aussendung eines Photons eine Deaktivierung ins Grundniveau erfolgen, man spricht in diesem Fall von Fluoreszenz (FL). Eine strahlungslose Relaxation aus dem angeregten Zustand in sein Vibrationsgrundniveau wird als innere Umwandlung (IU) bezeichnet (dieser Prozess bedingt die Abgabe der Energie an die Umgebung und tritt daher nicht bei isolierten Molekülen auf). Das *intersystem crossing* (ISC) und die strahlende Deaktivierung unter Änderung der Spin-Multiziplicität, man spricht hier von Phosphoreszenz (PH), finden für NO praktisch nicht statt. Bei den in dieser Arbeit behandelten Übergängen ändert sich die Spin-Multiziplicität nicht,



**Abb. 3-1:** Übersicht zu den verwendeten Anregungswellenlängen (fette Pfeile) für die NO Detektion und die primär beobachtete Fluoreszenz (dünne Pfeile). Strahlungslose Prozesse sind als gepunktete Pfeile eingezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung erfolgt im Text.

denn es finden Doublett-Doublett Übergänge statt. Die Anregung erfolgt aus dem elektronischen Grundniveau  $^2\Pi_\Omega$ . Eine Übersicht über die unterschiedlichen verwendeten Anregungswellenlängen sowie über die primär zu beobachtende Fluoreszenz gibt die Abbildung 3-1. Die fetten durchgezogenen Linien sind die elektronischen Grundniveaus der Zustände  $X^2\Pi_\Omega$ ,  $A^2\Sigma^+$  und  $B^2\Pi_\Omega$ , die dünnen durchgezogenen Linien angeregte Vibrationsniveaus ( $v''$  für das Grundniveau X,  $v'$  für die angeregten Niveaus A und B). Die Lage der einzelnen Energieniveaus ist schematisch zu verstehen. Dicke durchgezogene Pfeile stellen Anregungen dar, dünne durchgezogene Pfeile Fluoreszenz. Die gepunkteten Pfeile repräsentieren strahlungslose Prozesse. Die unterste Zeile gibt die jeweilige Wellenlänge  $\lambda$  der Anregung bzw. Deaktivierung an. Der Anregung  $A^2\Sigma^+(v'=0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=0)$  um 226,5 nm folgt also  $A^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Pi_\Omega(v'' \geq 0)$  Fluoreszenz der Wellenlängen 226,5 nm, 236,6 nm usw. Als alternative Route wird eine Anregung des  $A^2\Sigma^+(v'=1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=0)$  um 215,1 nm mit folgender Fluoreszenz von 215,1 nm, 224,1 nm usw. verwendet. Die Anregung des  $B^2\Pi_\Omega(v'=1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=0)$  erfolgt um 215,2 nm und ist damit nahezu identisch zu  $A^2\Sigma^+(v'=1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=0)$ . Die verschiedenen Übergänge werden in den folgenden Kapiteln eingehend theoretisch behandelt. Anschließend wird gesondert auf nicht-strahlende Übergänge eingegangen. Eine schematische Darstellung der für diese Arbeit interessanten Potentialkurven ist in der Abbildung 3-2 gegeben. Dabei wird die Energie gegen den mittleren Kernabstand der Moleküle N und O aufgetragen.

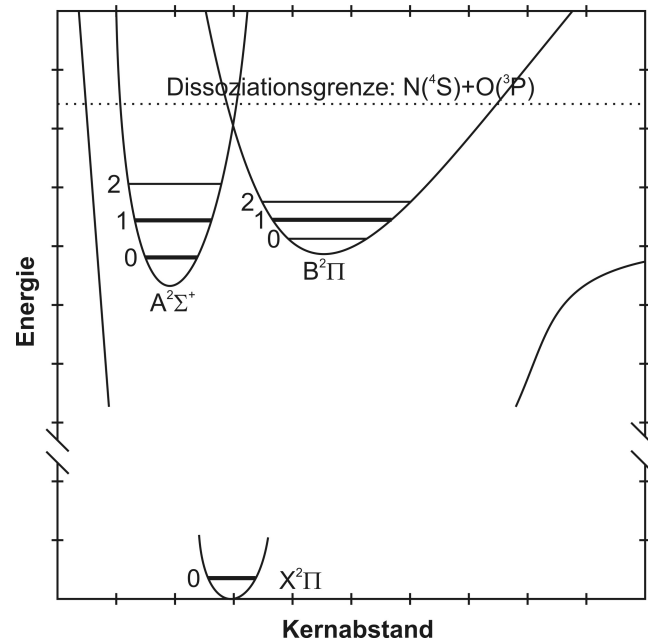
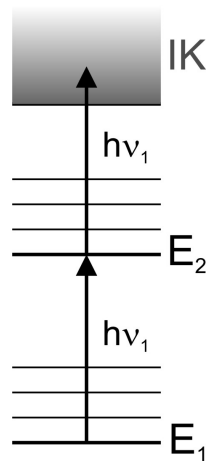


Abb. 3-2: Schematische Darstellung der Potentialkurven für  $X^2\Pi$ ,  $A^2\Sigma^+$  und  $B^2\Pi$ .

Der Nachweis von NO erfolgt in dieser Arbeit primär durch die Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Dabei wird NO zustandsselektiv mit Hilfe eines Lasersystems angeregt um anschließend die Fluoreszenz des Moleküls mit Hilfe eines Photomultipliers zu detektieren. Diese Anregung kann prinzipiell mit einem einzelnen Photon (1P-LIF) oder auch mit zwei Photonen (2P-LIF) und mehr erfolgen. Eine kontinuierliche Variation der Anregungswellenlänge über das Lasersystem in Kombination mit der Fluoreszenzaufnahme ermöglicht das Aufzeichnen von Spektren. Trotz der Aufzeichnung von Fluoreszenz handelt es sich dabei folglich um Absorptionsspektren. Die Intensität der einzelnen Linien ist gegeben durch die Zustandsverteilung des Grundzustandes und die jeweilige Übergangswahrscheinlichkeit. Der anschließende Vergleich zu simulierten Spektren kann zur Ermittlung spektroskopischer Konstanten herangezogen werden. Zudem kann mit dieser Methode zwischen verschiedenen Isotopologen unterschieden werden. Die zustandsselektive Anregung einzelner Isotopologe dient zum Nachweis der jeweiligen Spezies beispielsweise in biologischen Umgebungen. Da die zu beobachtende Fluoreszenz proportional zur Konzentration des jeweiligen Isotopologes ist, kann über unterschiedliche Kalibriermethoden eine absolute Konzentration der beobachteten NO-Moleküle berechnet werden. Die Güte der Methode ist stark abhängig von der Lebensdauer des fluoreszierenden Zustands und damit auch vom Grad strahlungsloser Desaktivierung (siehe Kapitel 3.1.7.3 und Kapitel 5.1.7). Die LIF-Apparatur wird detailliert in Kapitel 4.1 vorgestellt.



**Abb. 3-3:** Übersicht zur (1+1) REMPI Anregung. Ein Photon der Energie  $E_2 - E_1 = h\nu_1$  regt NO zunächst ins Energieniveau  $E_2$  an. Anschließend erfolgt eine Anregung ins Ionisationskontinuum (IK) durch ein weiteres Photon  $h\nu_1$ .

### 3.1.2 REMPI

Ein weiterer Teil dieser Arbeit verwendet die Technik der (1+1) resonanzverstärkten Multiphotonenanregung (REMPI, *resonance enhanced multi photon ionization*). Nach der resonanten Anregung mit einem ersten Photon findet bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Fall mit Hilfe eines zweiten Photons eine Ionisation von NO durch Anregung ins Ionisationskontinuum (IK) statt. Die hierfür benötigten Energien liegen im UV Bereich. Die hohen Dipolmomente von Rydberg-Zuständen, was für die Mehrzahl der NO-Zustände zutrifft, begünstigen dabei eine Ionisation des Moleküls. Die erste Ionisierungsenergie von NO beträgt  $IE = 9,26438 \pm 0,00005$  eV [121]. Eine Übersicht zu dem beschriebenen Prozess gibt die Abbildung 3-3. Durch die resonante Anregung gelten hierbei dieselben Auswahlregeln, welche auch für die 1P-LIF Spektroskopie gültig sind (im Gegensatz zu einer 2P-LIF Methode). Auf weitere Spielarten der REMPI Spektroskopie (wie z.B. (2+1)-REMPI) soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Durch die Tatsache, dass NO mit Hilfe des zweiten Photons ionisiert wird, kann über eine anschließende Flugzeitmessung zwischen verschiedenen Isotopologen unterschieden werden. Die massenabhängige Flugzeit ist dabei ansteigend für die Isotopologe  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  mit den jeweiligen Massen 30 u, 31 u und 32 u. Zudem wird, wie bei der LIF Spektroskopie, über eine Variation der Anregungswellenlänge des Lasersystems isotopenselektiv ionisiert. Durch Ausnutzung der beiden Effekte kann so zeitgleich für alle drei Isotopologe ein Absorptionsspektrum aufgezeichnet werden. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Apparatur erfolgt in Kapitel 4.2.

### 3.1.3 Spektroskopie von Stickstoffmonoxid

Das lineare NO besitzt  $C_{\infty v}$ -Symmetrie. Der elektronische Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  präzediert um die Kernverbindungsachse des axialsymmetrischen Systems. Daher ist lediglich dessen Komponente  $\Lambda$  entlang der Kernachse eine Konstante, welche die folgenden Werte annehmen kann [122]:

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L \quad (3.2)$$

$L$  ist die dazugehörige Quantenzahl des Bahndrehimpulses. Die Benennung aller spektroskopischen Größen in dieser Arbeit erfolgt nach den Empfehlungen der IUPAC [123]. In der Literatur wird den einzelnen  $\Lambda$ -Werten ein so genanntes Termsymbol zugeordnet ( $\Sigma \equiv \Lambda = 0$ ,  $\Pi \equiv \Lambda = 1$ , usw.).  $\Sigma$ -Zustände sind nicht entartet,  $\Pi$ -Zustände liegen zweifach entartet vor. Alle Zustände mit  $\Lambda \neq 0$  erzeugen durch die Bahnbewegung der Elektronen ein internes magnetisches Feld in Richtung der Kernverbindungsachse. Dies führt zu einer Präzession des resultierenden Spin-Vektors  $\vec{S}$  entlang dieses Feldes. Die dazugehörige Quantenzahl  $S$  kann ganzzahlige und halbzahlige Werte annehmen, abhängig von der Anzahl der Elektronen im System. In Molekülen wird die Projektion von  $\vec{S}$  auf die Kernverbindungsachse mit  $\Sigma$  bezeichnet und kann folgende Werte annehmen (nicht zu verwechseln mit dem Termsymbol für Zustände mit  $\Lambda = 0$ , welche ebenfalls gemeinhin mit  $\Sigma$  bezeichnet werden):

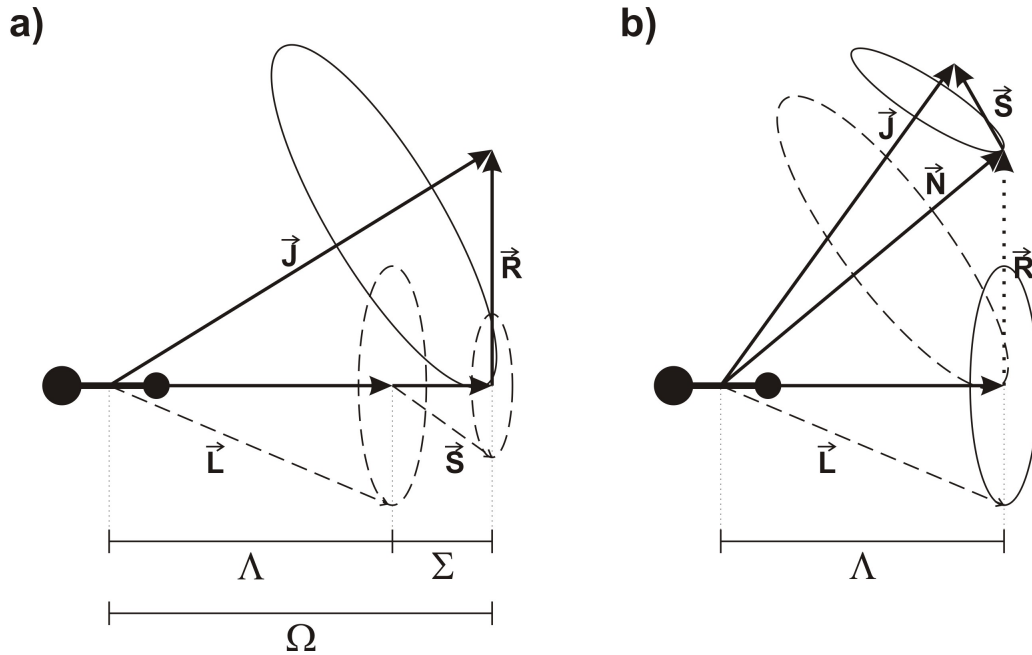
$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S \quad (3.3)$$

$\Sigma$  kann dabei positiv oder negativ sein und insgesamt  $(2S+1)$  verschiedene Werte annehmen, man spricht dabei von der Multiziplicität eines Systems. Terme mit  $\Lambda \neq 0$  spalten also auf in  $(2S+1)$  Multiplett-Terme der Energie  $E_M$ :

$$E_M = E_0 + A \cdot \Lambda \cdot \Sigma \quad (3.4)$$

$E_0$  ist die Energie des Terms ohne Aufspaltung,  $A$  die Spin-Bahn-Kopplungskonstante.  $A$  bestimmt folglich die Stärke der Multiplett-Aufspaltung und ist charakteristisch für ein betrachtetes System (also molekül- und zustandsspezifisch). Für Zustände mit  $\Lambda=0$  ist  $\Sigma$  nicht definiert. Unterschiedliche Grenzfälle von Kopplungsmechanismen werden durch die Hundschen Fälle beschrieben. Diese sollen im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden. Dabei wird die Behandlung unter der Annahme einer Russell-Saunders Kopplung behandelt, d.h der Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  des Systems ergibt sich aus der Summe  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  (vgl. hierzu die jj-Kopplung).

Zum Verständnis der erlaubten elektronischen Übergänge für das System  $^2\Sigma^+ - ^2\Pi_\Omega$  ist eine Diskussion der Hundschen Fälle (a) und (b) nötig. Die Hundschen Fälle (insgesamt gibt es 5) stellen idealisierte Modellsysteme zur Drehimpuls-Kopplung in Molekülen dar. Dabei führt die vektorielle Addition von  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  und dem Drehimpuls der Kernrotation  $\vec{R}$  zu einem resultierenden Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$ . Beim Hundschen Fall (a) wird von einer sehr schwachen Wechselwirkung



**Abb. 3-4:** Schematische Darstellung der Hundischen Kopplungsfälle (a) und (b). Eine Beschreibung der einzelnen Komponenten wird im Text gegeben.

zwischen der Molekülrotation und der Elektronenbewegung ausgegangen. Die Elektronenbewegung ist dabei stark an die Kernverbindungsachse des NO gekoppelt, was sich in einer Präzession von  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  um diese Achse bemerkbar macht. Dieser Sachverhalt wird in Teil (a) der Abbildung 3-4 veranschaulicht. Die Projektion von  $\vec{L}$  auf die Kernverbindungsachse wird dabei mit  $\Lambda$  bezeichnet, die von  $\vec{S}$  mit  $\Sigma$ . Analog zu  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  wird die Quantenzahl des resultierenden elektronischen Drehimpulses entlang der Kernverbindungsachse  $\Omega$  definiert:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (3.5)$$

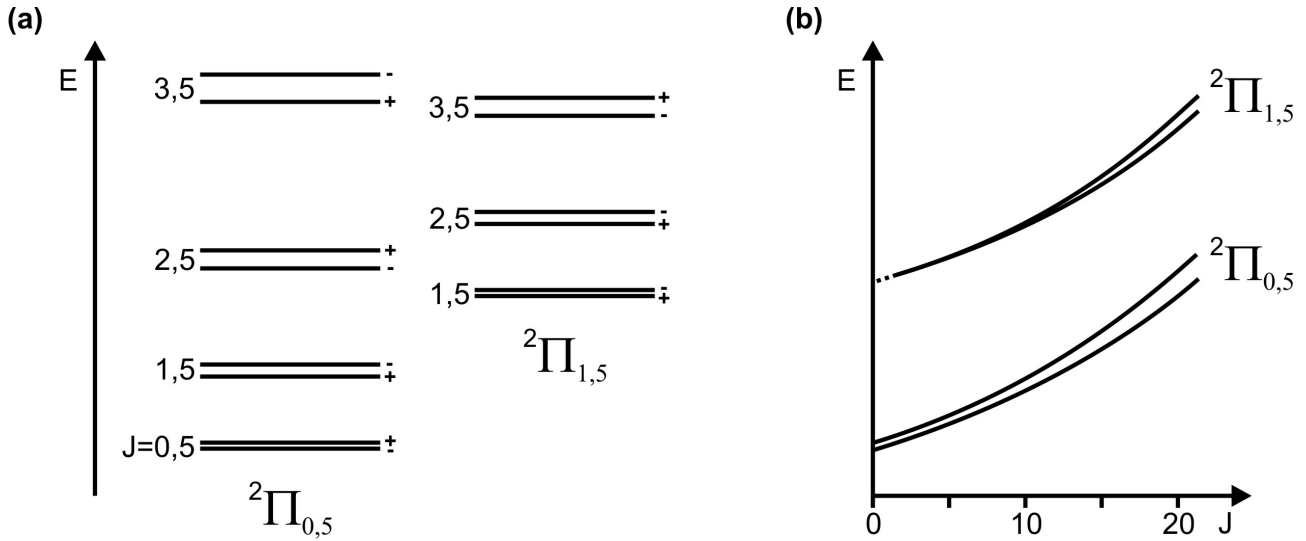
Der Vektor  $\vec{\Omega}$  koppelt schließlich mit  $\vec{R}$  zur Resultierenden  $\vec{J}$ . Für ein gegebenes  $\Omega$  gilt:

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (3.6)$$

Die Rotation von  $\vec{\Omega}$  und  $\vec{R}$  um den ortsfesten  $\vec{J}$ -Vektor (durchgezogene Ellipse) ist relativ langsam verglichen mit der Präzession von  $\vec{L}$  bzw.  $\vec{S}$  (gestrichelte Ellipse) und wird in der Literatur als Nutation bezeichnet.

Für den Hundischen Fall (b), veranschaulicht in Abbildung 3-4 (b), ist  $\vec{S}$  nicht mehr an die Kernverbindungsachse gekoppelt. Dieser Fall tritt sowohl bei hohen Rotationszuständen als auch für den Fall  $\Lambda = 0$  und  $S \neq 0$  auf. Aus dem letzteren Argument erschließt sich die Tatsache, dass die Multiplett  $\Sigma$ -Zustände immer strikt dem Hundischen Fall (b) gehorchen. Aufgrund der Entkopplung von  $\vec{S}$  von der Kernverbindungsachse ist die Quantenzahl  $\Sigma$  und somit auch  $\Omega$  nicht mehr definiert.  $\vec{L}$  (bzw.  $\vec{\Lambda}$ ) koppelt mit  $\vec{R}$  zu einer Resultierenden  $\vec{N}$ , die den





**Abb. 3-5:** (a) Verteilung der untersten Energieniveaus des elektronischen Grundzustandes von NO nach dem Hundschen Fall (a). Die Abstände sind nicht maßstabsgetreu. Die Aufspaltung der einzelnen J in + und - erfolgt durch die  $\lambda$ -Aufspaltung. (b) Veranschaulichung des  $\lambda$ -type-doubling in Abhängigkeit von Gesamtdrehimpuls J [122].

Gesamtdrehimpuls ohne Spin repräsentiert. Die dazu gehörende Quantenzahl N kann folgende Werte annehmen:

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (3.7)$$

Anschließend erfolgt die Kopplung von  $\vec{N}$  mit  $\vec{S}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$ , wodurch N aus  $(2S+1)$  Komponenten besteht. Das aufgrund der Molekülrotation erzeugte schwache magnetische Moment in Richtung  $\vec{N}$  führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus verschiedener N mit unterschiedlichen J-Werten. Dieser Effekt steigt mit größer werdendem N. Für  $N=0$  von  $\Sigma$ -Zuständen gibt es nur einen J-Wert, da hier  $\vec{S} = \vec{J}$  gilt.

Für die diskutierten Hundschen Fälle wurde bisher vernachlässigt, dass  $\vec{L}$  mit der Kernrotation wechselwirkt, was zu einer zusätzlichen Aufspaltung der Energieniveaus jedes J in zwei Komponenten führt. Dieser Effekt wird  $\lambda$ -Aufspaltung (oder  $\lambda$ -type-doubling) genannt und steigt mit zunehmendem J. Für kleinere  $\Omega$  ist der Effekt größer. Eine ausführliche Behandlung der Aufspaltung ist der Literatur zu entnehmen [124]. Beim Hundschen Fall (a) ergibt sich für das elektronische Grundniveau  $^2\Pi_{\Omega}$  nach Gleichung 3.6 eine Verteilung der Energieniveaus gemäß Abbildung 3-5 (a). Die Aufspaltung der Energieniveaus aufgrund des  $\lambda$ -type-doublings ist dabei zur Veranschaulichung stark übertrieben, die Benennung erfolgt über die Angabe der Symmetrie der einzelnen Niveaus (Die Parität gibt an, wie sich die elektronische Wellenfunktion des betrachteten Energieniveaus unter Inversion verhält. Ändert sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei Inversion, so spricht man von positiver Parität, andernfalls von negativer Parität). Eine generelle Abhängigkeit der Aufspaltung eines  $^2\Pi_{\Omega}$ -Terms gibt Abbildung 3-5 (b) wieder.

Auch hier ist der Effekt zur Veranschaulichung übertrieben dargestellt. Die Energieniveaus sind gegeben durch:

$$E_i(J) = B_v \cdot [J(J+1)] - D_v \cdot [J^2(J+1)^2] + \phi_i(J) \quad (3.8)$$

$B_v$  ist die Rotationskonstante, der Index v steht für ein jeweiliges Vibrationsniveau.  $D_v$  berücksichtigt die Zentrifugaldehnung des Moleküls bei der Rotation und ist ebenfalls eine Konstante in Abhängigkeit vom Vibrationsniveau.  $\phi$  beschreibt den Einfluss des  $\lambda$ -type-doublings, und führt zu einer Aufspaltung in die Niveaus i. Üblicherweise wird in der Spektroskopie das  $\lambda$ -type-doubling mit Hilfe der Konstanten p und q beschrieben (siehe auch [124] und Kapitel 5.1.4).

Für den Hundschen Fall (b) muss zudem eine schwache Wechselwirkung zwischen  $\vec{S}$  und  $\vec{N}$  berücksichtigt werden, welche durch ein über die Molekülrotation verursachtes magnetisches Moment entlang von  $\vec{N}$  verursacht wird. Dies führt zu einer leichten Aufspaltung der Energieniveaus verschiedener J und gleichen N, die mit zunehmendem N steigt und mit  $F_1$  bzw.  $F_2$  bezeichnet wird. Dabei gilt  $F_1(N) : J = N + \frac{1}{2}$  und  $F_2(N) : J = N - \frac{1}{2}$ . Für die Energieniveaus der so genannten  $\rho$ -Aufspaltung bedeutet das:

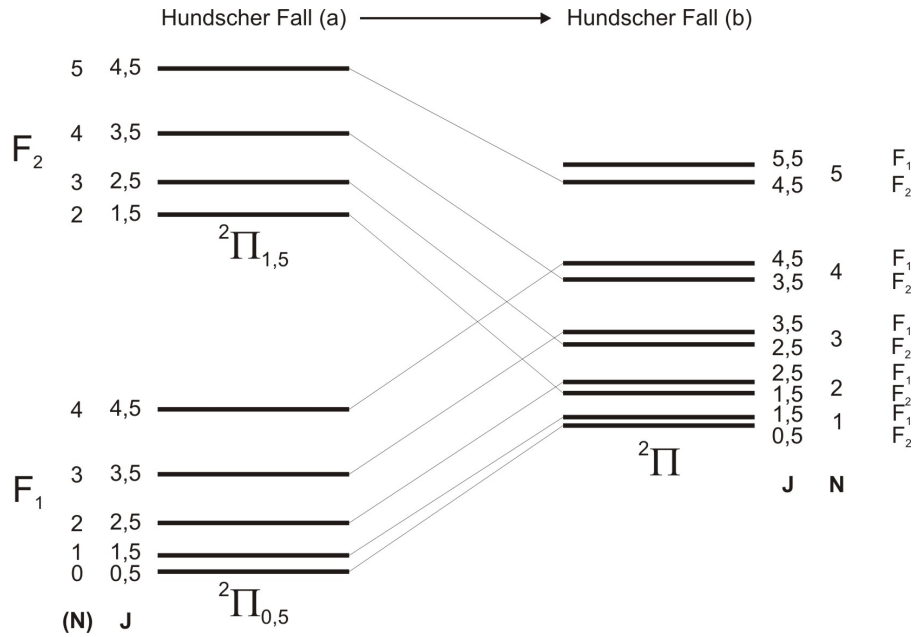
$$F_1(N) = B_v \cdot N(N+1) + \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot N \quad (3.9)$$

sowie

$$F_2(N) = B_v \cdot N(N+1) - \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot (N+1) \quad (3.10)$$

$B_v$  ist dabei wesentlich größer als die Spin-Rotation-Kopplungskonstante  $\gamma$ . Für eine genauere Darstellung müssen auch hier weitere Anharmonizitäten, wie beispielsweise die Zentrifugaldehnung, in der Gleichung berücksichtigt werden (worauf in dieser Einführung aber verzichtet werden soll). Für den  $^2\Pi_\Omega$ -Term des NO findet ein fließender Übergang vom Hundschen Fall (a) zum Hundschen Fall (b) mit steigendem J bzw. steigendem N statt. Dieser ist in der Abbildung 3-6 veranschaulicht. Die Aufspaltung des  $\lambda$ -type-doubling wurde zur Übersichtlichkeit vernachlässigt.

Wie bereits eingangs festgestellt, wird der elektronische Grundzustand X von NO mit einem  $^2\Pi_\Omega$ -Term beschrieben. Das einfach besetzte  $3p_y^*$  Orbital führt zu einem Bahndrehimpuls von  $L = 1$  und einer Multiziplicität  $(2S+1) = 2$  bei einem Elektronenspin  $S = \frac{1}{2}$ . Der erste elektronisch angeregte Zustand A wird durch ein  $^2\Sigma^+$  Termsymbol beschrieben. Die Nomenklatur ergibt sich aus  $(^{2S+1})\Lambda_\Omega$ . Der hochgestellte Index + bedeutet, dass sich das Vorzeichen der elektronischen Eigenfunktion bei Spiegelung an der Symmetrieffläche durch die Kernachse nicht ändert. Der Übergang  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_\Omega$  des NO wird auch als  $\gamma$ -Bande bezeichnet. Wie bereits erwähnt, findet für den elektronischen Grundzustand ein fließender Übergang vom Hundschen Fall (a) zum Hundschen Fall (b) mit steigendem J bzw. N statt, da  $\vec{S}$  zunehmend von der Kernverbindungsachse entkoppelt wird. Für eine Betrachtung der zu erwartenden Übergänge



**Abb. 3-6:** Darstellung des Übergangs vom Hundischen Fall (a) zum Hundischen Fall (b). Die relative Lage der Energieniveaus ist nicht maßstabsgetreu [122].

dieses Systems müssen die Auswahlregeln beachtet werden. Für einen strikten Hundischen Fall (a) sind die Auswahlregeln wie folgt definiert. Die Symmetrierauswahlregel für Dipolübergänge besagt, dass beim Übergang ein Paritätswechsel stattfinden muss, also:

$$- \leftrightarrow + \quad (3.11)$$

Zudem können nur Zustände der gleichen Multiziplität kombinieren, also:

$$\Delta S = 0 \quad (3.12)$$

Diese Einschränkung wird mit steigender Wechselwirkung zwischen  $\vec{S}$  und  $\vec{L}$  weniger strikt. Generell gilt für die Änderung des Gesamtdrehimpulses

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (3.13)$$

ausgenommen  $J = 0 \rightarrow J = 0$ . Weiter muss gelten

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (3.14)$$

sowie

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- \quad (3.15)$$

Da der elektronische Grundzustand  $^2\Pi$  für hohe Rotationszustände in den Hundschen Fall (b) übergeht, muss hierfür zusätzlich gelten

$$\Delta N = 0, \pm 1 \quad (3.16)$$

mit  $\Delta N=0$  verboten für  $\Sigma$ - $\Sigma$ -Übergänge. Aufgrund dieser Auswahlregeln kann das Auftreten verschiedener Banden im NO Spektrum der  $\gamma$ -Bande sowie deren relative Intensität verstanden werden. Alternativ werden die Energieniveaus unterschiedlicher Parität auch mit e bzw. f bezeichnet (siehe hierzu [125]).

### 3.1.4 Das AX-System von NO

Im Folgenden sollen die zu erwartenden Banden für einen  $^2\Sigma$ - $^2\Pi$  Übergang angegeben werden. Zunächst wird davon ausgegangen, dass der  $^2\Pi$ -Zustand einem reinen Hundschen Fall (b) gehorcht. Ausgehend von einem  $^1\Pi$ - $^1\Sigma$ -System werden drei Zweige erwartet (jeweils ein P-, ein Q- und ein R-Zweig) die durch die Dublett-Aufspaltung jeweils in zwei Komponenten aufspalten. Somit ist das Auftreten von insgesamt 6 Zweigen zu erwarten. Diese sind  $^R R_{11}$ ,  $^R R_{22}$ ,  $^Q Q_{11}$ ,  $^Q Q_{22}$ ,  $^P P_{11}$  und  $^P P_{22}$  mit  $^{\Delta N} \Delta J_{F'F''}$ . Die Zweige werden P, Q und R benannt mit der Bedingung P:  $\Delta J = -1$ , Q:  $\Delta J = 0$  und R:  $\Delta J = +1$ . Eine analoge Nomenklatur gilt für die Benennung von  $\Delta N$ . F' ist das nach den Gleichungen 3.9 und 3.10 definierte Energieniveau des angeregten Zustandes, F'' das des Grundniveaus. Zusätzlich werden 4 weitere Zweige erwartet mit  $\Delta J \neq \Delta N$ , die gemeinhin als Satellitenzweige bezeichnet werden. Diese sind  $^R Q_{21}$ ,  $^Q R_{12}$ ,  $^Q P_{21}$  und  $^P Q_{12}$ . Die Intensität der Satellitenzweige nimmt schnell ab mit steigendem N wodurch sie nur selten beobachtet werden. Abbildung 3-7 verdeutlicht die möglichen Übergänge. Die Hauptzweige werden mit durchgezogenen vertikalen Linien dargestellt, die Satellitenzweige mit gestrichelten Linien. Zudem sind die zwei Übergänge  $^O P_{12}$  und  $^S R_{21}$  mit  $\Delta N=2$  angegeben. Wie über Auswahlregel 3.16 ersichtlich, sind diese Übergänge streng genommen verboten und daher extrem schwach. Sie sind nur für sehr kleine J zu beobachten.

Für den Fall, dass  $^2\Pi$  dem Hundschen Fall (a) gehorcht, ist die Auswahlregel 3.16 nicht länger gültig, wie bereits diskutiert wurde. Es sind alle Übergänge nach 3.13 und 3.11 möglich, jeweils mit vergleichbarer Intensität. Zwei Sub-Banden Systeme sind zu finden für  $^2\Sigma^+ - \Pi_{\frac{1}{2}}$  und  $^2\Sigma^+ - \Pi_{\frac{3}{2}}$ . Die zugehörigen Banden sind  $^P P_{11}$ ,  $^Q Q_{11}$ ,  $^R R_{11}$ ,  $^Q P_{21}$ ,  $^R Q_{21}$  und  $^S R_{21}$  sowie  $^P P_{22}$ ,  $^Q Q_{22}$ ,  $^R R_{22}$ ,  $^O P_{12}$ ,  $^P Q_{12}$  und  $^Q R_{12}$ . Eine Übersicht gibt Abbildung 3-8. Der Übergang vom Hundschen Fall (a) zum Hundschen Fall (b) erfolgt fließend, was am anschaulichsten in einem Fortrat-Diagramm erkennbar ist. Hierbei wird von verschiedenen Zweigen J gegen die Wellenzahl des jeweiligen Übergangs aufgetragen. Die Abbildung 3-9 zeigt ein Fortrat-Diagramm von  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_{\Omega}(v'' = 0)$  des  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ . Übergänge eines Zweiges sind jeweils mit demselben Symbol dargestellt. Die Größe des Symbols gibt die Stärke des Übergangs an. Die Übergänge wurden mit dem Programm Pgopher [126] berechnet. Bei einem klassischen Spek-

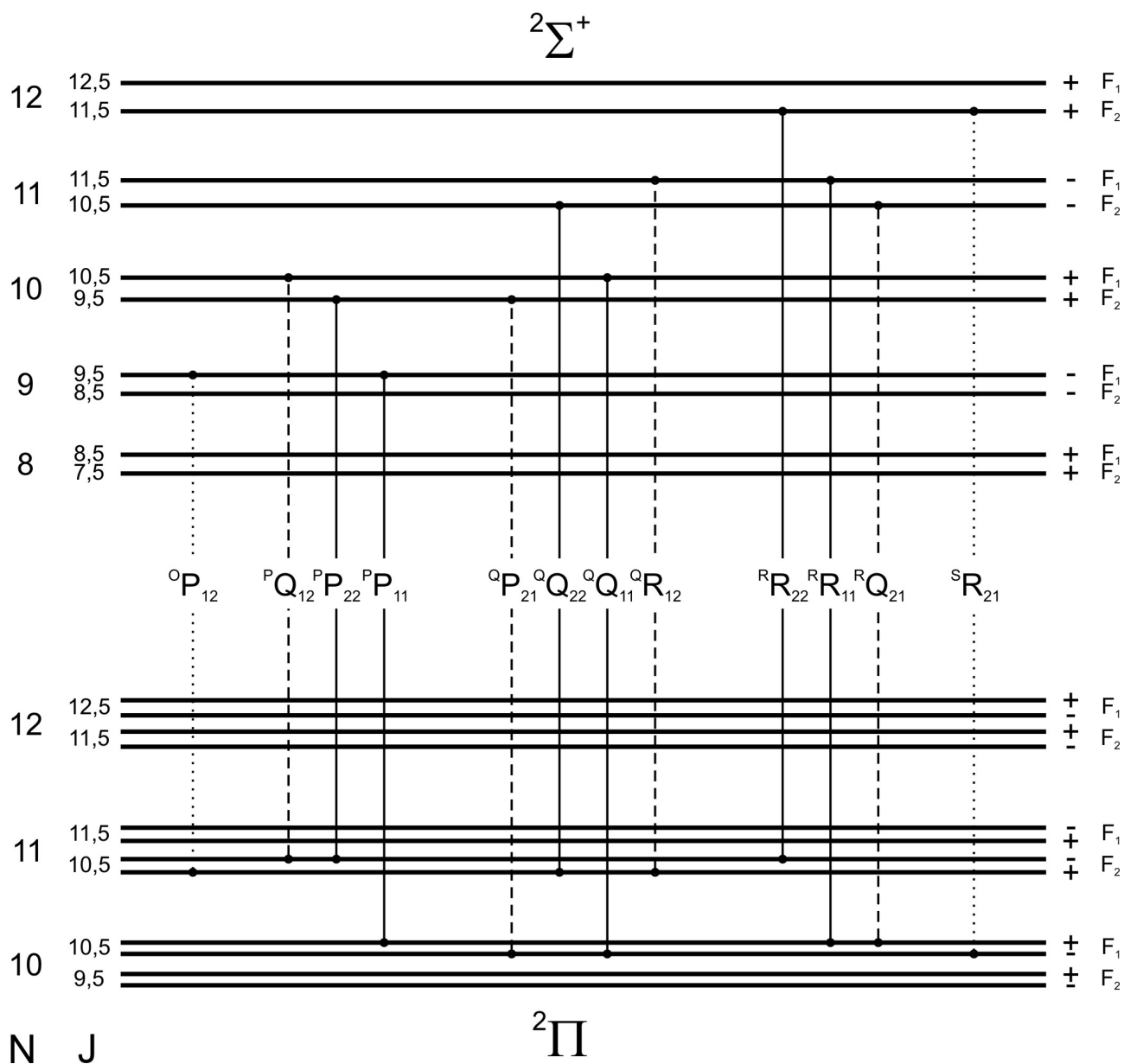
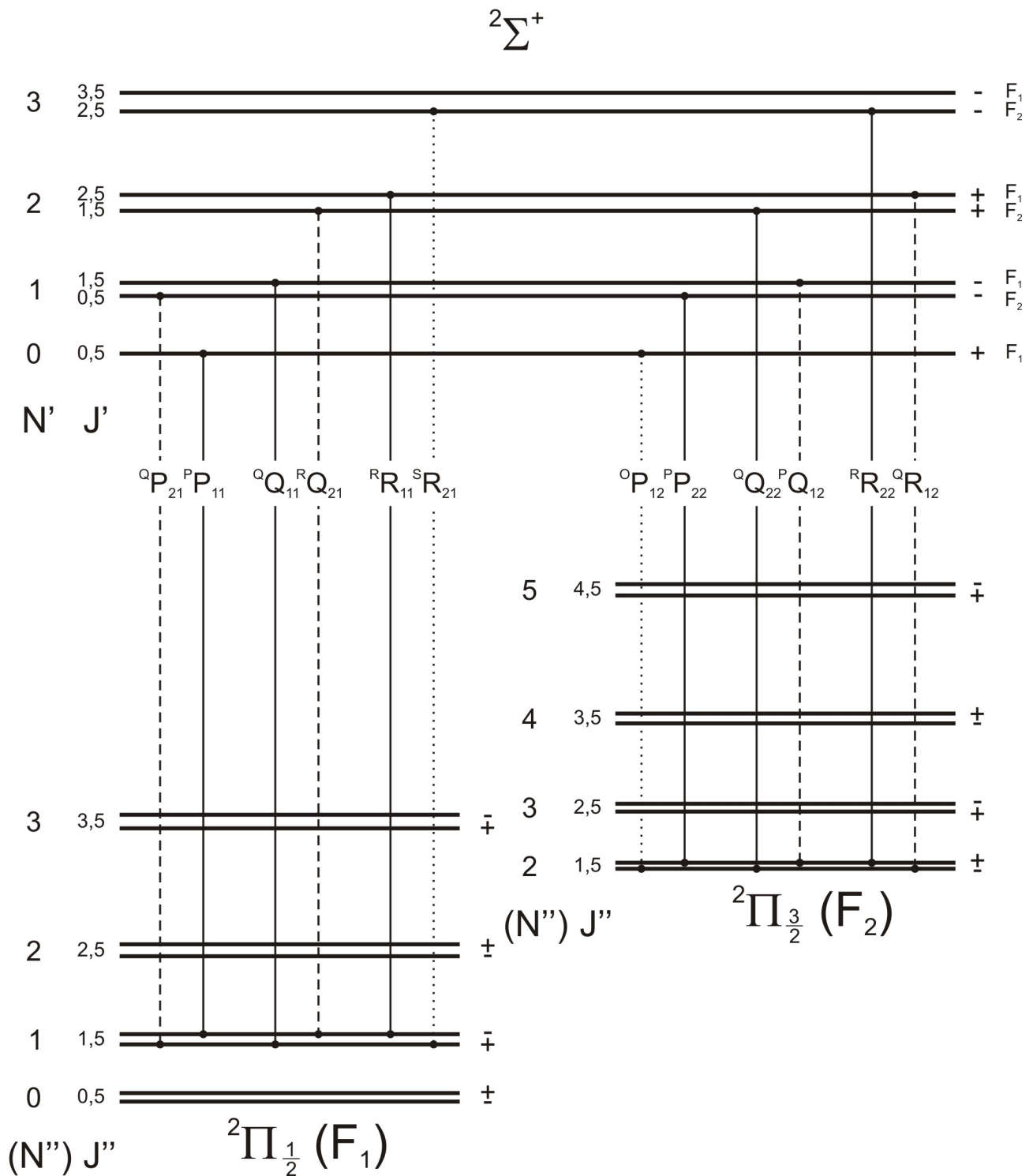
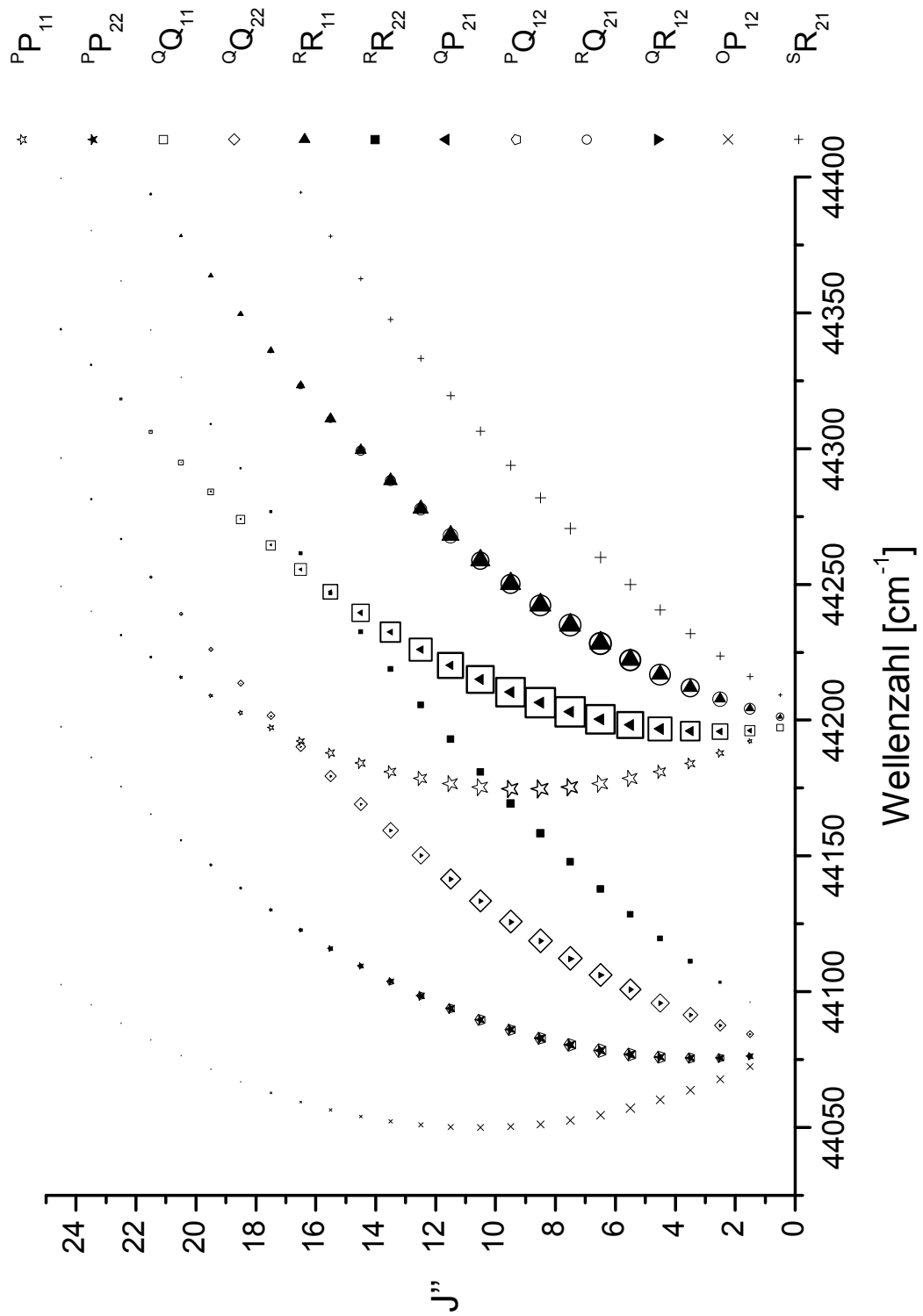


Abb. 3-7: Mögliche Übergänge unter der Annahme, dass der  ${}^2\Pi$ -Term dem Hundschen Fall (b) gehorcht. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstabsgetreu. Eine Erläuterung erfolgt im Text [122].



**Abb. 3-8:** Mögliche Übergänge unter der Annahme, dass der  $2\Pi$ -Term dem Hundschen Fall (a) gehorcht. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstabsgetreu. Eine Erläuterung erfolgt im Text [122].



**Abb. 3-9:** Fortrat Diagramm des  $AX(0,0)$  Übergangs. Die Größe des jeweiligen Symbols spiegelt die Intensität des Übergangs wider.

trum wird die Wellenzahl eines Übergangs gegen dessen Intensität aufgetragen. Die berechneten Absorptionsspektren von  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  und  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  sind in den folgenden Abbildungen 3-10, 3-11 und 3-12 bzw. 3-13, 3-14 und 3-15 dargestellt. Die zuvor diskutierten Zweige sind farblich codiert. Da die Zweige  $^Q Q_{22} + ^Q R_{12}$ ,  $^P P_{22} + ^P Q_{12}$ ,  $^R R_{11} + ^R Q_{21}$  sowie  $^Q Q_{11} + ^Q P_{21}$  bei der gewählten Skalierung nicht getrennt aufgelöst werden können sind sie für eine bessere Übersichtlichkeit in den Abbildungen 3-11, 3-12, 3-14 und 3-15 zusammengefasst. Die Intensitäten der Übergänge sind in willkürlichen Einheiten angegeben.

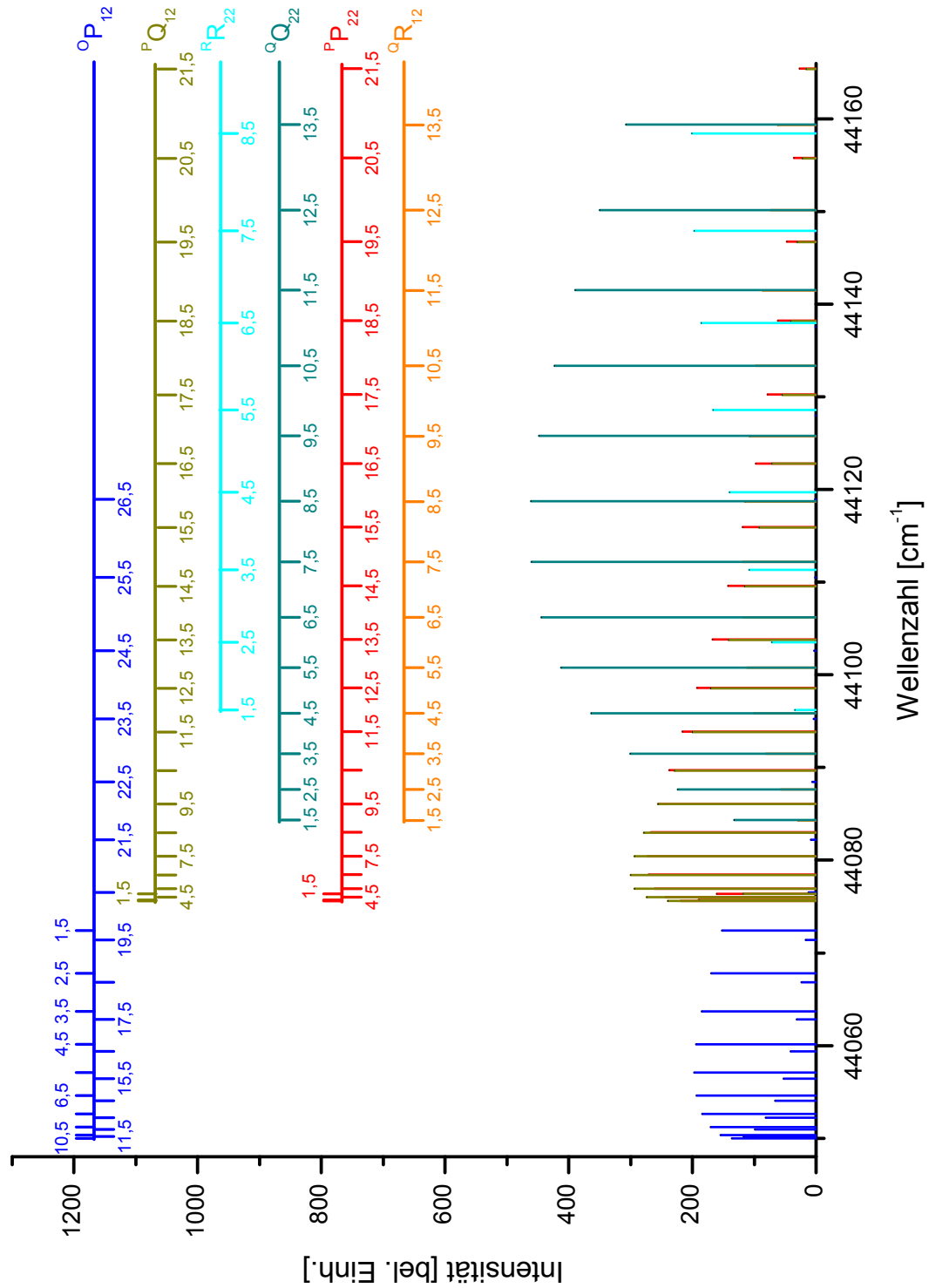
### 3.1.5 Theoretischer Vergleich zwischen AX(0,0) und AX(1,0)

Dieser Abschnitt soll den Vergleich zwischen den beiden Systemen AX(0,0) und AX(1,0) bezüglich der Intensität von zu erwartender Fluoreszenz behandeln. Als Kriterium für die Intensität eines Fluoreszenzübergangs wird die dimensionslose Oszillatorstärke  $f_{v'v''}$  des jeweiligen Übergangs verwendet. Jeder Übergang muss zudem mit der Transmission der verwendeten Detektionsoptik  $T_f$ , primär bestimmt durch den verwendeten Spektralfilter, und der Empfindlichkeit des Photomultipliers  $S_{PM}$  bezüglich der Wellenlänge gewichtet werden. Diese Betrachtung bezieht sich auf die Verwendung des Langpassfilter (Glen Spectra 238AELP) und des side-on solar-blind Photomultipliers (Hamamatsu R7154), siehe hierzu auch Kapitel 4.1.3, 5.1.1.1 sowie 5.1.1.2. Die Werte zur Oszillatorstärke sind der Arbeit von LUQUE und CROSLLEY entnommen [127]. Tabelle 3-1 zeigt eine Zusammenfassung der Berechnung. Das Produkt aus  $f_{v'v''}$  mit  $T_f$  und  $S_{PM}$  ist in der rechten Spalte angegeben, die Summe der gewichteten  $f_{v'v''}$  jeweils darunter. Die Summe der beiden Berechnungen ist relativ ähnlich, das AX(0,0)-System scheint etwas besser geeignet zu sein. Bezüglich der Anregung gelten  $f_{0,0} = 3,559 \cdot 10^{-4}$  und  $f_{1,0} = 7,010 \cdot 10^{-4}$ . Bezieht man die Oszillatorstärke der Anregung mit in die Betrachtung ein, so sollte der AX(1,0)-Übergang für den NO-Nachweis mit der hier verwendeten Apparatur etwas vorteilhafter sein. Die Quantenausbeute der für die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche benötigten Laserfarbstoffe ist nahezu identisch. Das unterschiedliche Quenchverhalten der Systeme wurde hier nicht beachtet und wird später ausführlich diskutiert. Zudem ist, wie bereits festgestellt wurde, für das AX(1,0)-System eine größere Verschiebung der Isotopologspektren zu erwarten. Aufgrund dieser Daten wird in der vorliegenden Arbeit unter anderem dieses System bezüglich der Eignung zum selektiven NO-Nachweis untersucht.

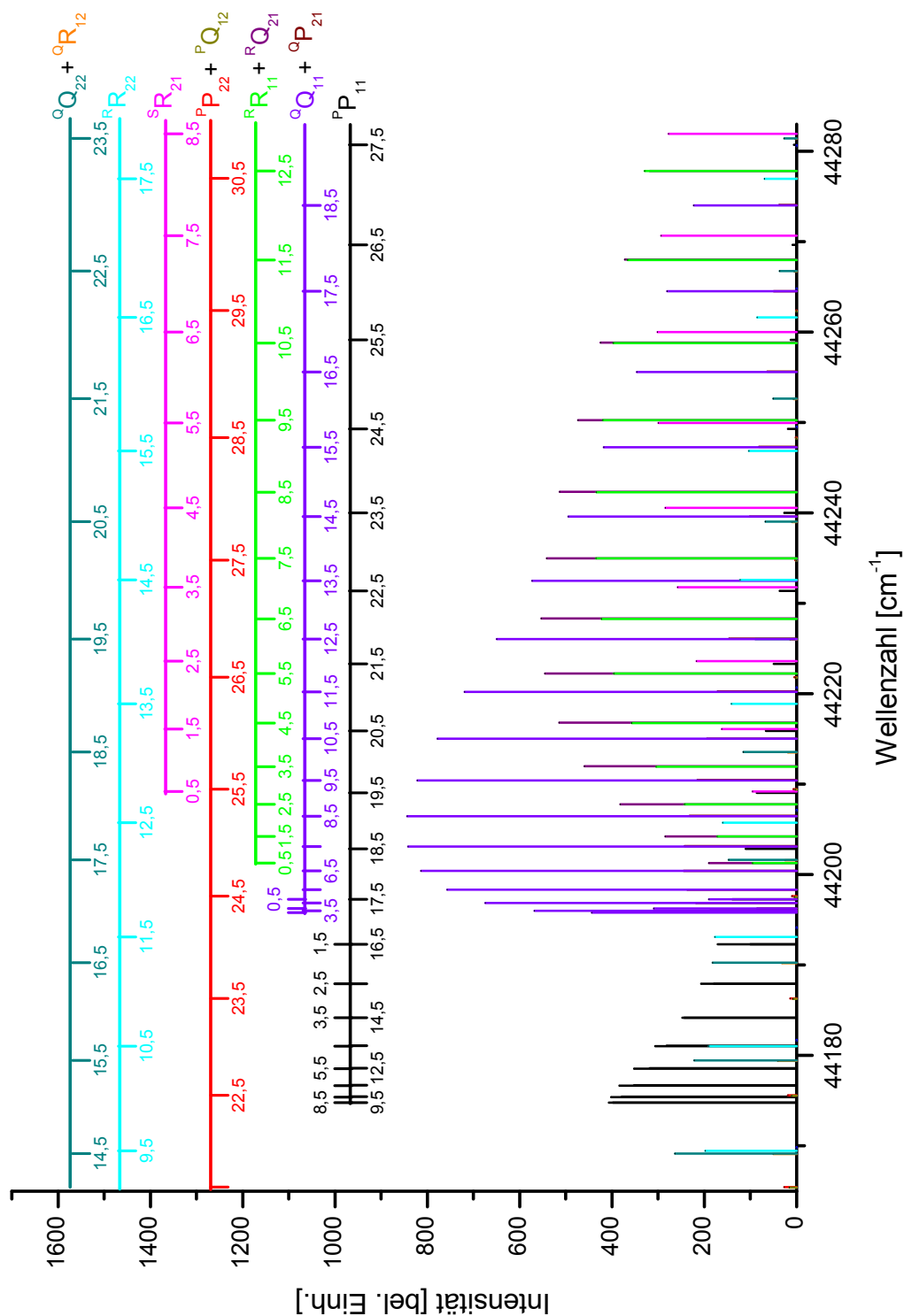
### 3.1.6 Das BX-System von NO

Das BX-System von NO wird auch als  $\beta$ -Bande bezeichnet. Prinzipiell findet eine Anregung des Elektrons vom einfach besetzten  $3\pi_y^*$  Molekülorbital in das antibindende  $4\pi_x^*$  statt (siehe hierzu auch Abbildung 2-4), was einem Valenzübergang entspricht. Im Unterschied zum Rydberg-Übergang des AX-System nimmt die Bindungsordnung ab, der Gleichgewichtsabstand

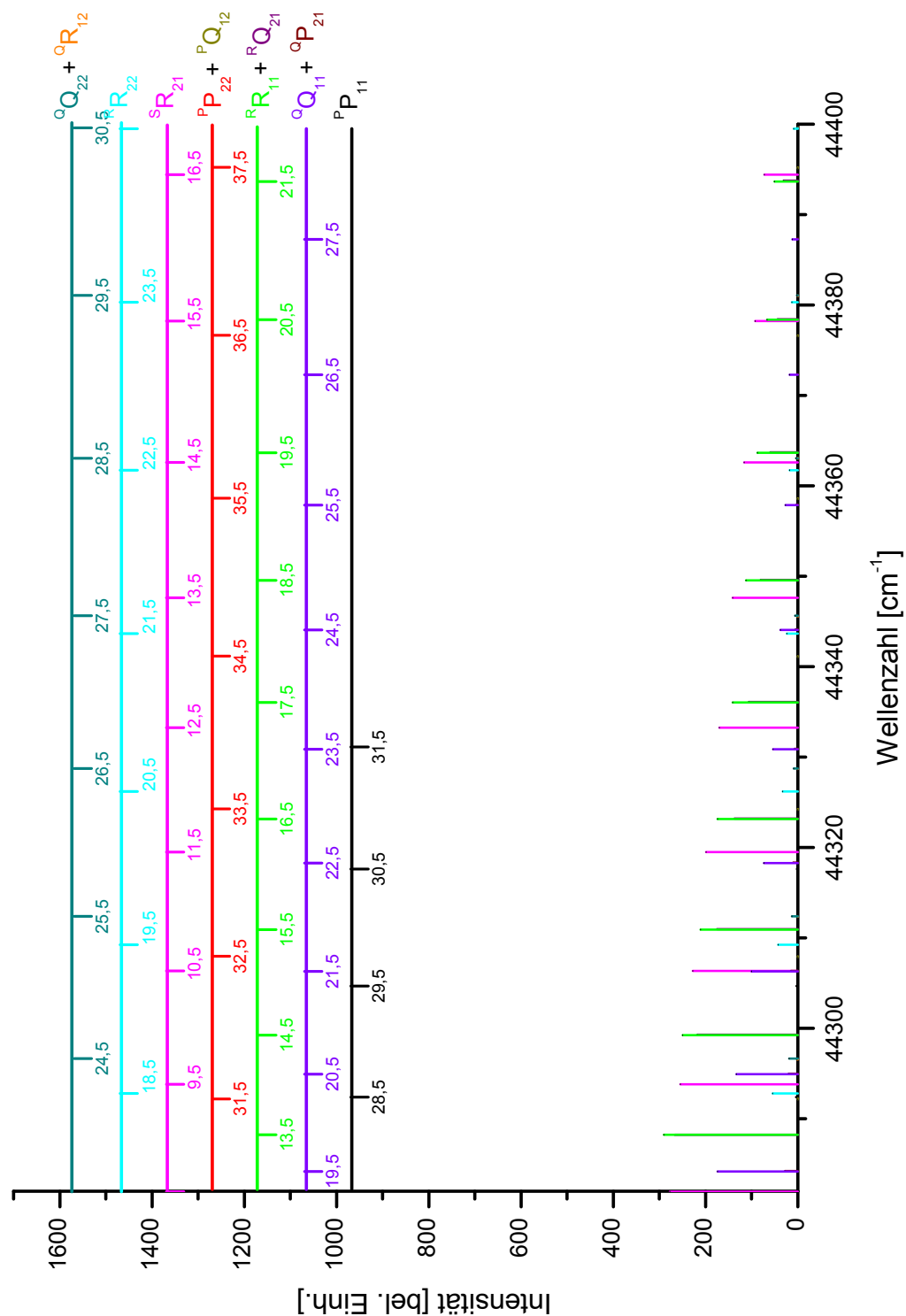




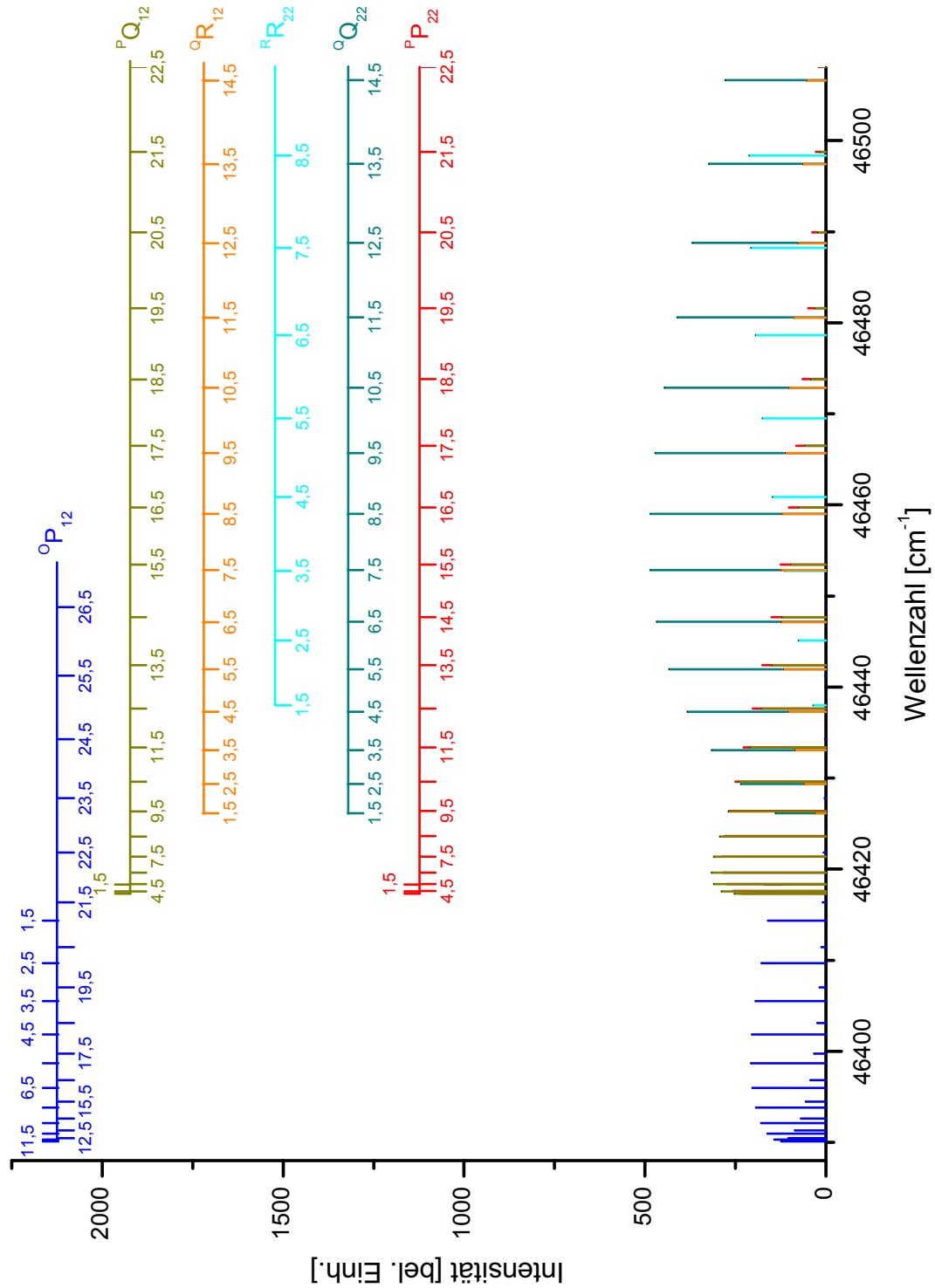
**Abb. 3-10:** Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_{\Omega}(v'' = 0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich  $44048 \text{ cm}^{-1}$  bis  $44166 \text{ cm}^{-1}$ .



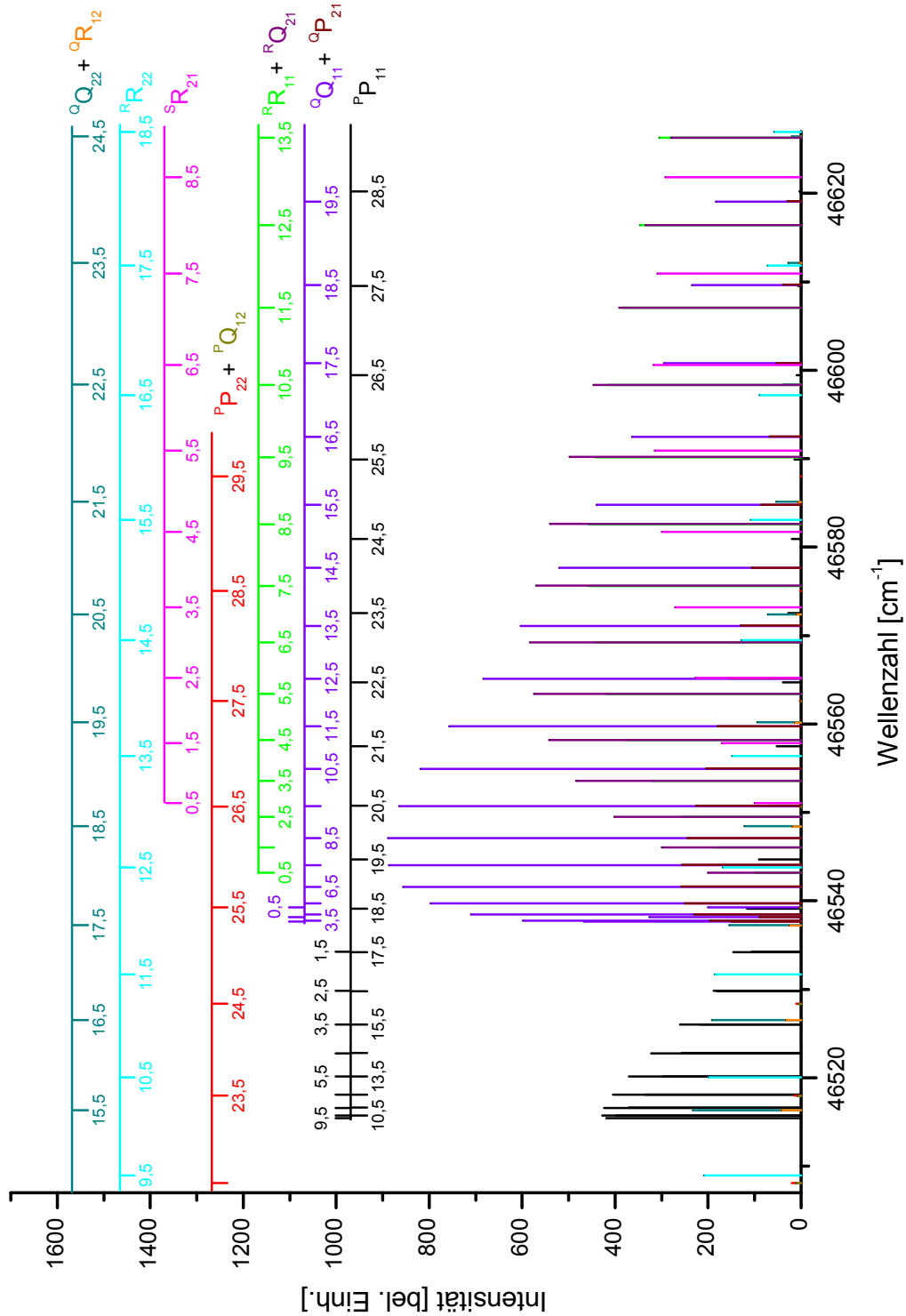
**Abb. 3-11:** Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich  $44165\text{ cm}^{-1}$  bis  $44283\text{ cm}^{-1}$ .



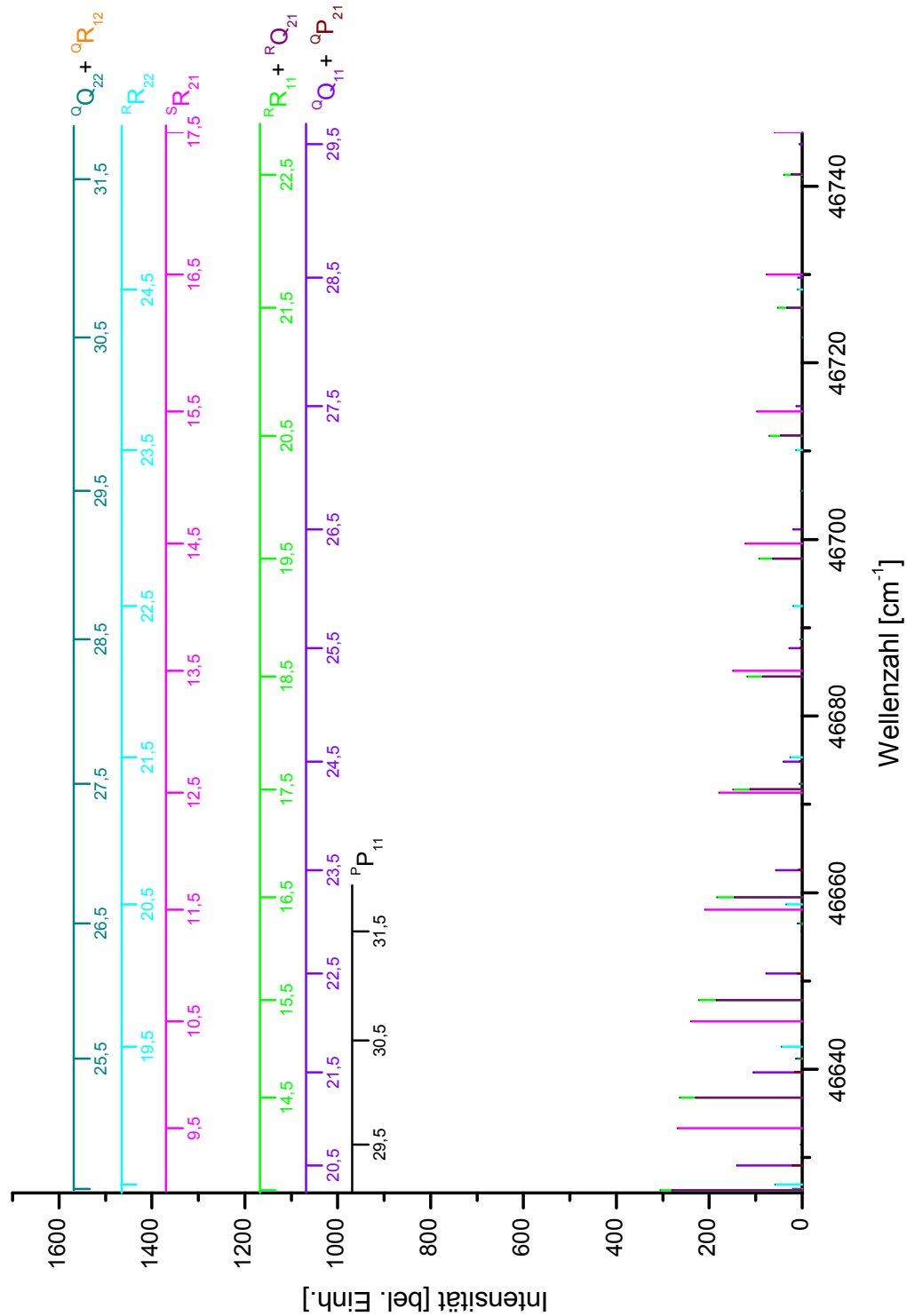
**Abb. 3-12:** Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $A^2\Sigma^+(v'=0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich  $44282\text{ cm}^{-1}$  bis  $44400\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 3-13:** Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich  $46388\text{ cm}^{-1}$  bis  $46508\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 3-14:** Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich  $46507\text{ cm}^{-1}$  bis  $46627\text{ cm}^{-1}$ .



**Abb. 3-15:** Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_{\Omega}(v'' = 0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich 46626  $\text{cm}^{-1}$  bis 46746  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tab. 3-1:** Gegenüberstellung von Anregungswellenlänge  $\lambda$ , Oszillatorstärke  $f_{v'v''}$ , Transmission des verwendeten Spektralfilters  $T_f$  und der Sensitivität des Photomultipliers bei der entsprechenden Wellenlänge  $S_{PM}$  für die Übergänge  $AX(0,0)$  und  $AX(1,0)$ .

$(v',v'')$	$\lambda$ [nm]	$f_{v'v''} \cdot 10^4$	$T_f$	$S_{PM}$	$\Pi \cdot 10^5$
1,0	215,1	7,010	0,00	0,37	0,000
1,1	224,1	2,206	0,00	0,36	0,000
1,2	233,8	0,021	0,15	0,35	0,011
1,3	244,2	1,612	0,77	0,33	4,096
1,4	255,4	3,050	0,90	0,30	8,235
1,5	267,4	3,104	0,90	0,23	6,425
1,6	280,5	2,363	0,90	0,18	3,828
1,7	294,6	1,518	0,90	0,08	1,093
1,8	309,9	0,873	0,90	0,02	0,157
$\Sigma$					<b>23,85</b>
0,0	226,5	3,559	0,00	0,36	0,000
0,1	236,6	5,733	0,25	0,35	5,016
0,2	247,4	5,262	0,84	0,32	14,14
0,3	259,0	3,645	0,90	0,29	9,513
0,4	271,6	2,131	0,90	0,21	4,028
0,5	285,3	1,115	0,90	0,13	1,305
0,6	300,2	0,541	0,90	0,06	0,292
0,7	316,4	0,249	0,90	0,02	0,004
0,8	334,2	0,110	0,90	0,00	0,000
$\Sigma$					<b>34,34</b>

erhöht sich leicht (siehe Abbildung 3-2). Elektronischer Grundzustand X als auch der angeregte Zustand B werden durch einen  ${}^2\Pi_Q$ -Term beschrieben. Wie schon im vorangegangenen Kapitel erläutert findet für beide Zustände ein fließender Übergang vom Hundschen Fall (a) zum Hundschen Fall (b) statt für zunehmende J. Beim  $B^2\Pi$ -Term handelt es sich um den untersten angeregten Dublett Valenzzustand. Im Vergleich zu Rydberg Übergängen, wie das für die  $\gamma$ -Bande zutrifft, sind diese Übergänge relativ schwach. Zur Beschreibung der zu erwartenden Übergänge werden wieder zwei Grenzfälle betrachtet.

Gehorchen sowohl X als auch B dem Hundschen Fall (a), so werden gemeinhin 2 Subbanden-Systeme erwartet für  ${}^2\Pi_{0,5}$ - ${}^2\Pi_{0,5}$  und  ${}^2\Pi_{1,5}$ - ${}^2\Pi_{1,5}$ . Entgegen der für das AX-System diskutierten Auswahlregeln gilt für Übergänge unter Beteiligung von Zuständen, die strikt dem Hundschen Fall (a) gehorchen, die Auswahlregel 3.17.

$$\Delta\Sigma = 0 \quad (3.17)$$

Demnach besteht jede Subbande aus einem P-, Q- und R-Zweig. Insgesamt erwartet man also die 6 Zweige  ${}^P P_{11}$ ,  ${}^Q Q_{11}$  und  ${}^R R_{11}$  sowie  ${}^P P_{22}$ ,  ${}^Q Q_{22}$  und  ${}^R R_{22}$ . Das  $\lambda$ -type-doubling ist sehr gering (der Effekt ist größer für  ${}^2\Pi_{0,5}$  als für  ${}^2\Pi_{1,5}$ ) und führt zu einer feinen Aufspaltung der einzelnen Niveaus, so dass alles in allem 12 Banden vorhanden sind. Der geschilderte Grenzfall wird in der Abbildung 3-16 veranschaulicht. Die Aufspaltung durch das  $\lambda$ -type-doubling ist so gering, dass sie für den Hundschen Fall (a) nicht aufgelöst werden kann.

Als zweiter Extremfall wird angenommen, sowohl X als auch B gehorchen dem Hundschen Fall (b), was für hohe J richtig ist. In diesem Fall greift zusätzlich zu Auswahlregel 3.17 die Bedingung 3.16. Die möglichen Zweige werden in der Abbildung 3-17 dargestellt. Die durchgezogenen vertikalen Linien sind die 12 Hauptzweige, analog zu dem zuvor aufgezeigten Grenzfall des Hundschen Falls (a). Die Satellitenbanden mit  $\Delta N \neq \Delta J$  sind sehr schwach und als gestrichelte Linien dargestellt. Gepunktet sind die ebenfalls extrem schwachen Übergänge mit  $\Delta N = 2$ .

Die Abbildung 3-18 zeigt die 6 intensivsten Zweige  ${}^P P_{11}$ ,  ${}^Q Q_{11}$ ,  ${}^R R_{11}$ ,  ${}^P P_{22}$ ,  ${}^Q Q_{22}$  und  ${}^R R_{22}$  des Übergangs  $B^2\Pi_\Omega(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  in einem Fortrat-Diagramm. Die übrigen zuvor diskutierten Zweige sind für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen, sie sind zudem relativ schwach und bei der gezeigten Skalierung zu vernachlässigen. Die Größe der einzelnen Symbole gibt jeweils die Intensität eines Übergangs an. Weiter werden grau unterlegt die Zweige des  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  Übergangs dargestellt, welche positionell in großen Teilen mit dem BX(1,0)-System überlagern. Die Intensität des BX(1,0) wurde gegenüber AX(1,0) stark übertrieben. Eine Simulation des Absorptionsspektrums von  $B^2\Pi(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$  zeigen die Abbildungen 3-19 und 3-20. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die e-Zweige dargestellt.



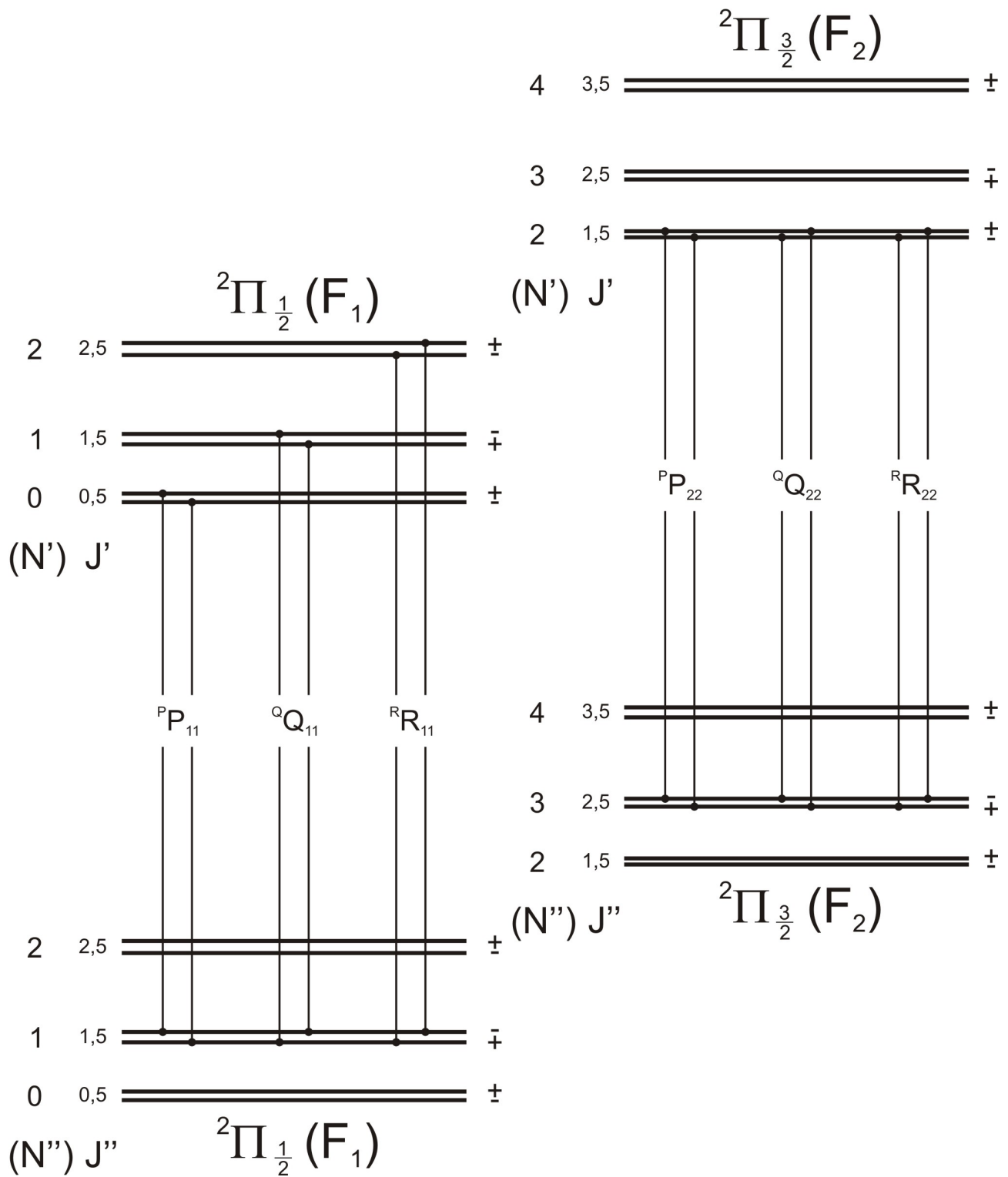


Abb. 3-16: Mögliche BX-Übergänge unter der Annahme, dass beide  $^2\Pi$ -Terme dem Hundschen Fall (a) gehorchen. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstabsgetreu [122].

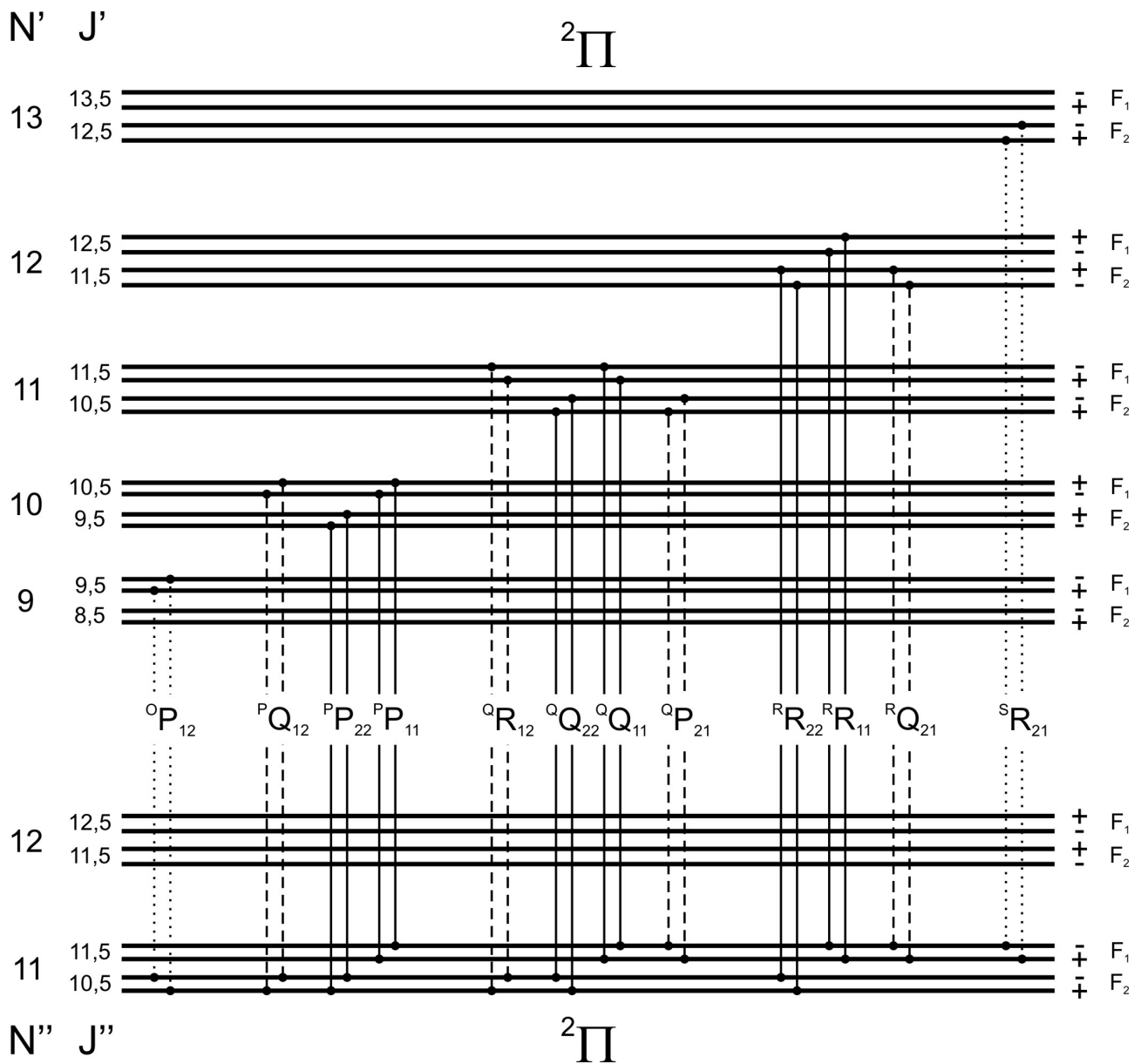


Abb. 3-17: Mögliche BX-Übergänge unter der Annahme, dass beide  $^2\Pi$ -Terme dem Hundschen Fall (b) gehorchen. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstabsgetreu [122].

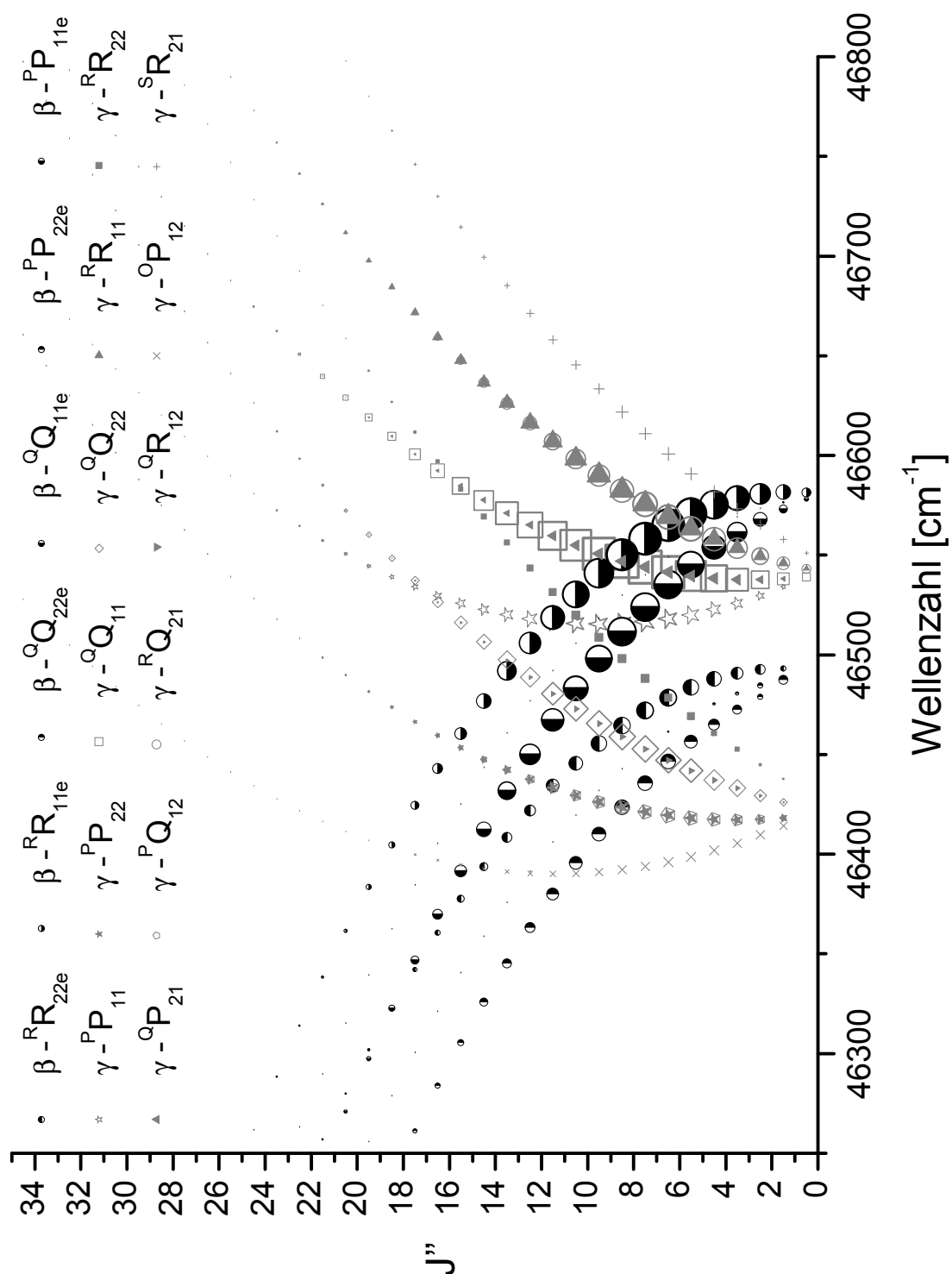


Abb. 3-18: Fortrat Diagramm des AX(1,0) Übergangs in grau ( $\gamma$ ) und des BX(1,0) Übergangs in schwarz ( $\beta$ ). Die Größe des jeweiligen Symbols spiegelt die Intensität eines Übergangs wider.

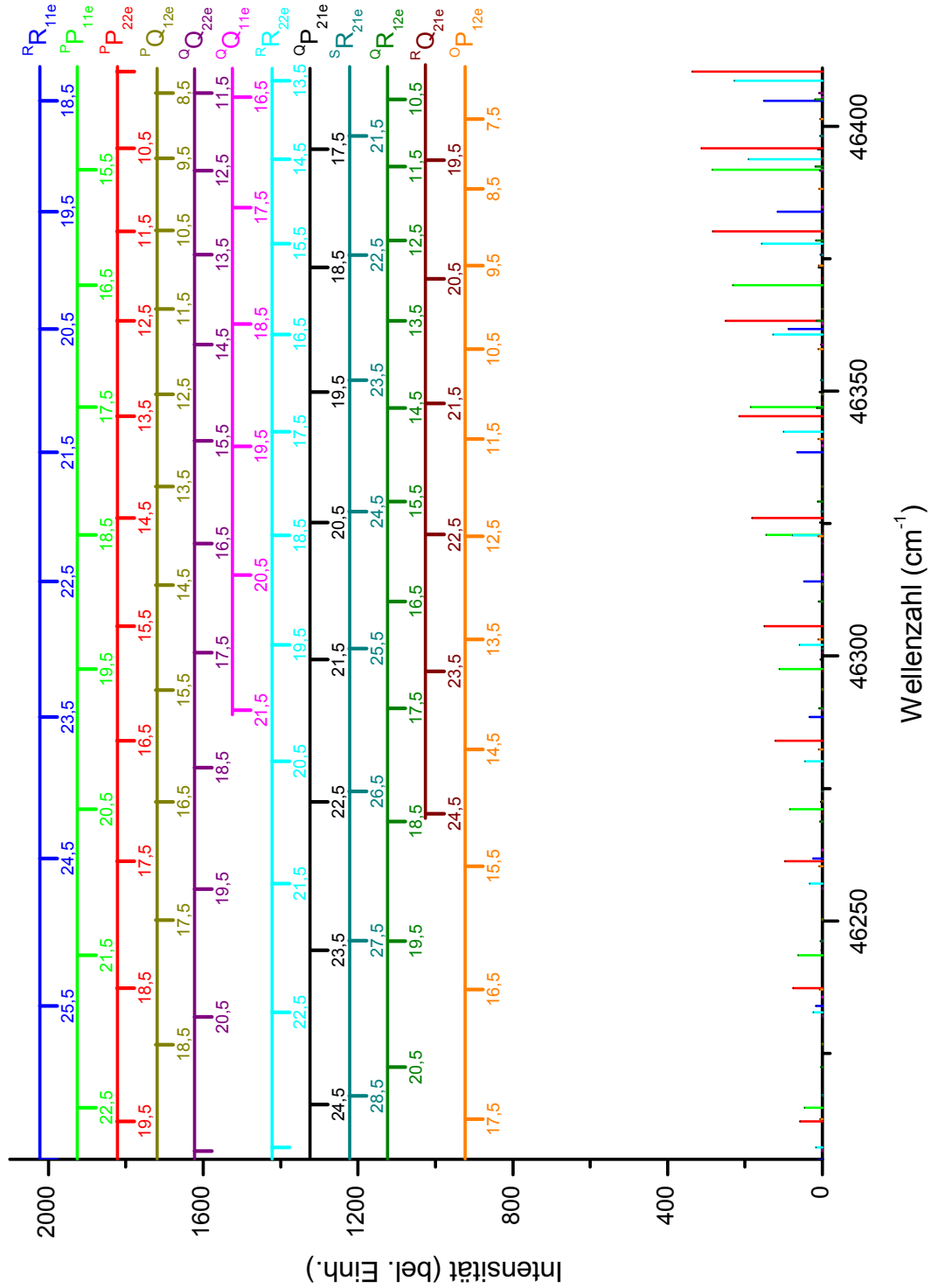


Abb. 3-19: Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $B^2\Pi_{\Omega}(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_{\Omega}(v'' = 0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich  $46205\text{ cm}^{-1}$  bis  $46411\text{ cm}^{-1}$ .

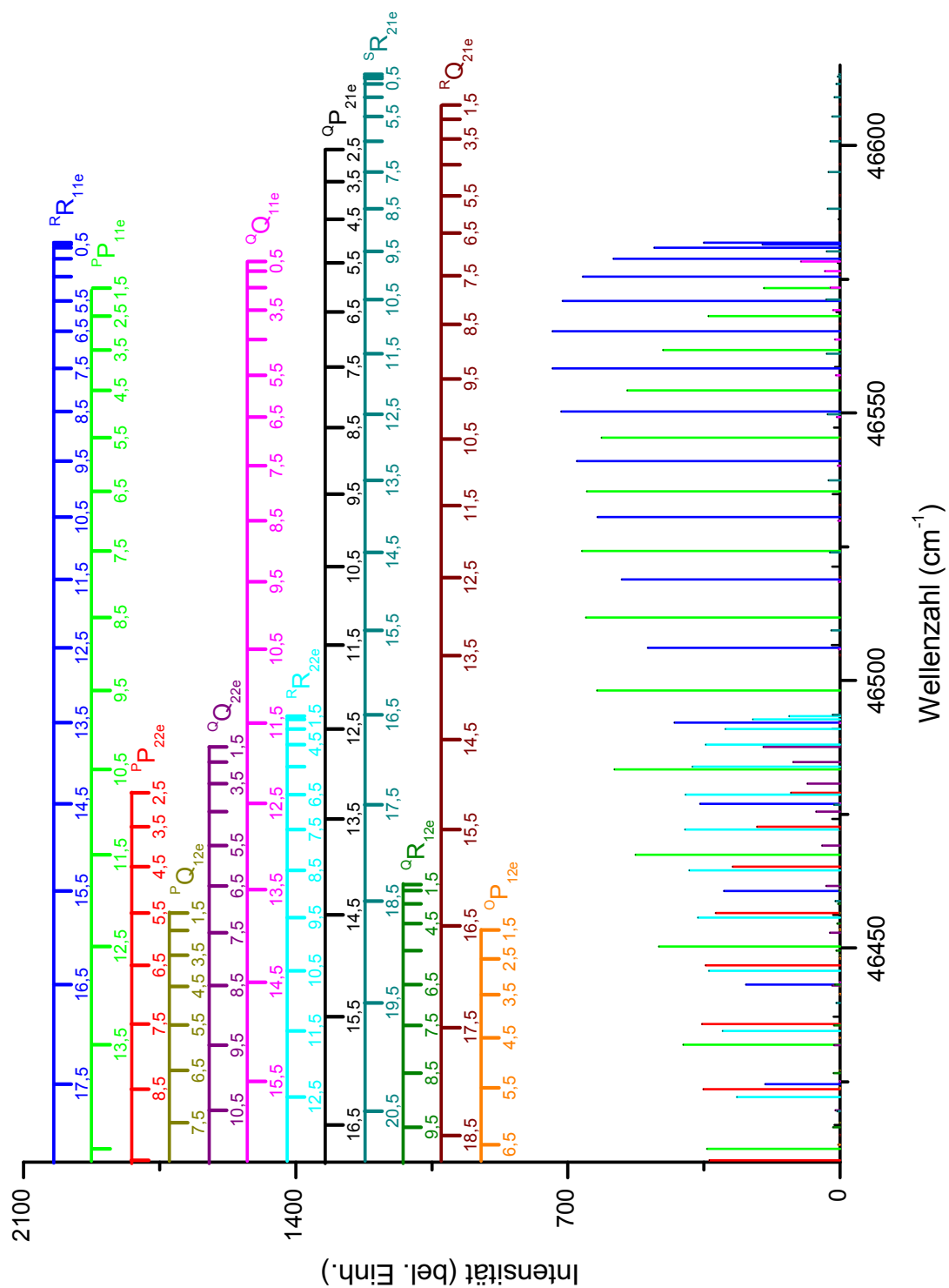


Abb. 3-20: Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $B^2\Pi_{\Omega}(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_{\Omega}(v'' = 0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich  $46410\text{ cm}^{-1}$  bis  $46615\text{ cm}^{-1}$ .

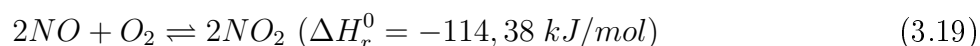
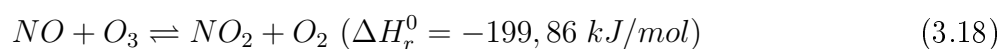
### 3.1.7 Querempfindlichkeiten und Störeffekte beim NO-Nachweis

Der Nachweis von NO wird in den meisten Fällen durch eine Vielzahl unterschiedlicher Faktoren beeinflusst. In diesem Abschnitt sollen die sich negativ auf den Nachweis auswirkenden Faktoren näher betrachtet werden. Generell kann man störende Faktoren, die letztlich zu einer Verschlechterung der erreichbaren Nachweisgrenze führen, in verschiedene Gruppen einteilen. Ein wichtiger Aspekt ist die strahlungslose Desaktivierung von NO durch die Anwesenheit von so genannten Quenchgasen in der zu untersuchenden Probe. Auch das Eigenquenchen von NO spielt dabei eine Rolle. Insbesondere für die Untersuchung vom menschlichen Exhalat ist dieser Aspekt von enormer Bedeutung. Derzeit geht man von etwa 1200 unterschiedlichen Spurengasen im Exhalat aus [18, 33, 37, 128], welche alle potentiell einen Einfluss auf die NO-Messung haben können. Viele dieser Substanzen liegen aber, genau wie auch NO, in extrem geringen Konzentrationen vor, so dass eine Wechselwirkung keinen beobachtbaren Einfluss hat. Hier müssen lediglich die in hohen Konzentrationen vorkommenden Hauptbestandteile der Atemluft bewertet werden.

Des Weiteren können andere Gase während einer Messung mit NO reagieren und somit die Konzentration von NO in der zu untersuchenden Probe verringern. Im Gegensatz dazu muss auch in Betracht gezogen werden, dass zwei Substanzen während der Messung miteinander reagieren und NO gebildet wird, was dann zu einer Erhöhung der eigentlichen NO-Probenkonzentration führt. Weiter muss betrachtet werden, inwiefern vorhandene Moleküle in der Probe das Anregungslicht für den LIF-Nachweis abschwächen (also absorbieren) und damit die Anregungslichtintensität im Nachweisvolumen verringern. Analog dazu ist es möglich, dass (Spurengas-)Moleküle die anschließend von NO emittierte Fluoreszenz absorbieren, was zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze führen kann. Generell kann zudem Streulicht aus der Messkammer, welches ebenfalls über die verwendete Detektionsoptik zum Photomultiplier geleitet wird, das Untergrundsignal bzw. Untergrundrauschen beeinflussen. Letztlich führen Reflexionsverluste in der Detektionsoptik zu einer verringerten Ausbeute an detektierbarer Fluoreszenz.

#### 3.1.7.1 Bildung und Abbau von NO

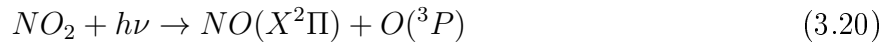
Ein Teil der hier aufgeführten Aspekte wurde bereits von LAUENSTEIN behandelt [129]. Den Abbau von NO in biologischen Proben bestimmen maßgebend die folgenden Reaktionen:



Bei beiden handelt es sich um spontan und schnell ablaufende Reaktionen, was über die stark negativen freien Gibbschen Reaktionsenthalpien ersichtlich ist. Allerdings liegen jeweils beide

Reaktionspartner in so geringen Konzentrationen vor, dass Stöße miteinander relativ unwahrscheinlich sind. Liegen NO-Konzentrationen von ca. 10 ppb und  $O_3$ -Konzentrationen um die 100 ppb vor, so beträgt die Halbwertszeit für Reaktion 3.18 ca. 4 Stunden unter atmosphärischen Druckverhältnissen. Messdrücke von 12 mbar verringern die Stoßwahrscheinlichkeit noch weiter. Da die Gasmischung in der Messkammer durch das verwendete Durchflusssystem ständig erneuert wird, spielt dieser Mechanismus des NO-Abbaus folglich keine Rolle für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse. Da es sich bei der Reaktion 3.19 um eine trimolekulare Reaktion handelt, ist eine Reaktion unter den genannten Bedingungen noch weitaus unwahrscheinlicher. Die Halbwertszeit liegt hier bei etwa  $10^6$  Jahren. Für weitere Reaktionen anderer Reaktionspartner sind deren Konzentrationen noch wesentlich geringer und kommen daher ebenfalls nicht zum Tragen.

LAUENSTEIN untersuchte ebenfalls die Bildung von NO in der Messkammer während einer Messung anhand der Dissoziation von  $NO_2$ . Die Bildung von NO aus den Elementen kann vernachlässigt werden, da diese nur bei Temperaturen  $>3000$  K stattfindet. Generell erfolgt eine Dissoziation von  $NO_2$  ab einer Anregungswellenlänge von 398 nm [130, 131]. Der Absorptionsquerschnitt von  $NO_2$  liegt bei ca.  $\sigma = 4,6 \cdot 10^{-19} cm^2$  mit einer Quantenausbeute von ca. 1 [132–134]. Die Dissoziation verläuft dabei wie folgt:



Danach wird die NO-Konzentration durch den Mechanismus 3.20 pro Anregungspuls in der Messkammer um ca. 0,01 % erhöht. Daher ist auch dieser Effekt zu vernachlässigen, insbesondere wenn mit dem dynamischen Durchflusssystem gearbeitet wird. Weitere Bildungsmechanismen von NO mit möglicher Relevanz für den NO-Nachweis entfallen entweder aufgrund geringer Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer oder aber wegen thermodynamischer bzw. kinetischer Hemmung.

Die Verringerung der Intensität des Anregungslichtes beim Durchlaufen der Messkammer ist generell sehr gering. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz 3.21, in dem meist die transmittierte Intensität  $I_t$  mit der zuvor eingestrahltten Intensität  $I_0$  verglichen wird, hängt der Absorptionsgrad von der Anzahl der jeweiligen Spezies  $N_i$  pro Volumenelement, deren Absorptionsquerschnitten  $\sigma_i$  und der Laufstrecke mit der Länge  $l$  ab.

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-l \cdot \sum_i N_i \cdot \sigma_i(\lambda)) \quad (3.21)$$

Durch die geringen Konzentrationen der Spurengase führen auch Moleküle mit vergleichsweise großem Absorptionsquerschnitt zu einer vernachlässigbaren Verringerung des Anregungslichtes. Für das  $NO_2$ -Molekül ergibt sich beispielsweise eine Verringerung um den Faktor  $10^{-8}$ . Moleküle hoher Konzentration bei Atemluftuntersuchungen, wie beispielsweise  $N_2$ , besitzen in dem be-

trachteten Wellenlängenbereich sehr geringe Absorptionsquerschnitte und üben daher ebenfalls keinen Effekt aus.

### 3.1.7.2 Streulichteinflüsse und Emission von Spurengasen

Jegliches Licht, das neben der gewünschten NO-Fluoreszenz vom Photomultiplier detektiert wird, verschlechtert das S/N-Verhältnis der Messung bzw. verfälscht evtl. die Fluoreszenzintensität von NO. Hierzu gehören Streulicht, welches in der Messkammer entsteht, Umgebungslicht aus dem Labor, welches in die Messkammer eindringt, sowie Emission von in der Messkammer befindlichen Spezies außer NO. Der letzte Punkt beinhaltet neben Fluoreszenz auch Phosphoreszenz und Raman-Streuung.

Fluoreszenzlicht anderer Spezies wird weitestgehend durch die Verwendung spektraler Filter und unterschiedlicher Photomultiplier ausgeschlossen. Die verschiedenen Systeme werden ausführlich in Kapitel 4.1.3 vorgestellt. Ein verwendeter Bandpassfilter mit einer Zentralwellenlänge von 250,897 nm bei einer maximalen Transmission von 17,14 % besitzt eine Bandbreite (bei 50 %) von 11,062 nm und schwächt unerwünschtes Licht effektiv ab. Alternativ kommt ein Langpassfilter mit einer cut-on ( $T=50\%$ ) Wellenlänge bei ca. 236 nm zum Einsatz. Durch Verwendung eines solar-blind Photomultipliers (spektrale Antwort von 160 nm bis 320 nm) wird sichergestellt, dass langwellige Anteile nicht detektiert werden. Sollte dennoch Fluoreszenz einer Spezies vorliegen, die im selben Wellenlängenbereich wie die erwünschte NO-Fluoreszenz liegt, so ist zu erwarten, dass im NO-Spektrum unbekannte Linien auftauchen (Das Auftreten dieser Fluoreszenz muss ebenso von der Wellenlänge des Anregungslichtes abhängen, da für das Auftreten von Fluoreszenz zunächst die Anregung diskreter Übergänge vonnöten ist.). Solche unbekannten Linien konnten in dem für diese Arbeit relevanten Wellenlängenbereich durch Vergleich von aufgezeichneten NO-Spektren mit Simulationen nicht gefunden werden. Da zudem das zeitliche Signal des Photomultipliers nur für einen geringen Zeitraum (max. 450 ns) aufgezeichnet wird, kann die potentielle Aufnahme von Phosphoreszenz ebenso ausgeschlossen werden (siehe hierzu auch Abbildung 4-7).

Potentiell auftretende Stokes-Linien der Raman-Streuung sind eher schwach gegenüber der Rayleigh-Streuung. Beide treten zeitnah mit dem Anregungspuls auf und können über eine kurze Verzögerung der Messung nach der Anregung minimiert werden. Die Rayleigh-Streuung ist maßgebend für die Stärke des während einer Messung detektierten Untergrundsignals und bestimmt daher größtenteils das S/N-Verhältnis einer Messung. Um Einflüsse von in die Detektionsoptik eindringendem Licht aus dem Labor zu vermeiden, sind alle Messungen im abgedunkelten Raum durchgeführt worden (außer wenn abweichend angegeben).

Die Rayleigh-Streuung beschreibt die elastische Streuung von elektromagnetischen Wellen an zufällig im Raum verteilten Atomen und Molekülen mit vergleichsweise kleinen Durchmessern gegenüber der eingestrahlten Wellenlänge  $\lambda$ . In dieser Arbeit trägt dazu größtenteils  $N_2$  als



Hauptbestandteil bei. Die so gestreuten sekundären Elementarwellen besitzen keine Phasenbeziehung zueinander. Das Abschätzen der vom Detektionssystem erfassten Streulichtintensität kann, da  $N_2$  im betrachteten Wellenlängenbereich praktisch nicht absorbiert, über  $I_{St,N_2} = I_0 - I_t$  und Anwendung von Gleichung 3.21 erfolgen. Die Anwesenheit anderer Moleküle wird dabei vernachlässigt. Die Anregungsenergie pro Fläche des Farbstofflasers  $I_0$  mit einem Strahldurchmesser von  $d = 3 \text{ mm}$  und einer Pulsenergie von ca.  $E_L = 600 \text{ } \mu\text{J}$  kann über Gleichung 3.22 berechnet werden.

$$I_0 = \frac{4}{\pi \cdot d^2} \cdot E_L \quad (3.22)$$

Die so berechnete Anregungsenergie beträgt etwa  $I_0 = 8,5 \text{ mJ cm}^{-1}$ . Zur Berechnung von 3.21 wird als charakteristische Größe der Streuquerschnitt  $\sigma_{St}$  herangezogen, welcher in guter Näherung über Gleichung 3.23 mit der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes verknüpft ist [135].

$$\sigma_{St} = \frac{8 \cdot \pi^3 \cdot V^2}{3 \cdot \lambda^4} \quad (3.23)$$

Dabei ist  $V$  das Volumen, in diesem Fall für molekularen Stickstoff, welches nur geschätzt werden kann. Der kovalente Gleichgewichtsabstand in molekularem Stickstoff beträgt etwa  $110 \text{ pm}$  [11]. Dieser Wert wird für die Volumenberechnung einer Kugel mit dem Durchmesser des Gleichgewichtsabstandes verwendet und führt zu einem Volumen von  $V = 5,58 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Einsetzen in Gleichung 3.23 mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 226 \text{ nm}$  gibt schließlich einen Streuquerschnitt  $\sigma_{St} = 9,87 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$ . Über Gleichung 3.21 erhält man letztlich für die Streulichtintensität  $I_{St,N_2} = 6,06 \cdot 10^{-12} \text{ J cm}^{-2}$ , wenn als Messkammer-Druck  $10 \text{ mbar}$  angenommen wird. Dieses Streulicht wird noch weiter abgeschwächt vor dem Erreichen des Photomultipliers. Zunächst wird von der Detektionsoptik nur ein Winkel von  $53,1^\circ$  des Anregungsvolumens erfasst, was einem Anteil von  $0,067$  entspricht. Die Reflexionsverluste aller Linsen verringern die Intensität um den Faktor  $0,6$ . Der Interferenzfilter besitzt eine Transmission für  $226 \text{ nm}$  von ca.  $0,3 \text{ } \%$ . Die Quantenausbeute des Photomultipliers liegt bei  $30 \text{ } \%$ . Zusammenfassend verringert sich  $I_{St,N_2}$  um den Faktor  $0,000036$  auf  $I_{St,N_2} = 2,18 \cdot 10^{-16} \text{ J cm}^{-2}$ . Vergleicht man diesen Wert mit der Fluoreszenzintensität einer NO-Probe der Konzentration  $25 \text{ ppb}$  [129] nach Anregung eines Übergangs, so ist  $I_{St,N_2}$  etwa um den Faktor  $1,2 \cdot 10^4$  geringer und somit vernachlässigbar klein. Für kleine NO-Konzentrationen wird dieser Faktor zunehmend geringer und erreicht schließlich die Nachweisgrenze mit einem S/N-Verhältnis von  $2$ . Über eine Mittelung des aufgezeichneten Fluoreszenzsignals kann eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze erzielt werden. Da das genaue Volumen des  $N_2$  nicht bekannt ist (oder genauer der Abstand, bei dem eine Wechselwirkung des Moleküls mit der elektromagnetischen Welle stattfindet), ist eine exakte Berechnung der Rayleigh-Streuung nicht möglich unter Verwendung von 3.23. Zudem gilt die Gleichung streng genommen nur für unpolarisiertes Anregungslicht. Da für die LIF Experimente horizontal polarisiertes Licht verwendet wird, sollte die Rayleigh-Streuung unter

einem Beobachtungswinkel von  $90^\circ$  bezüglich der Anregungsebene generell null sein. Allerdings erfasst die Detektionsoptik, wie bereits erwähnt, einen Winkel von  $53,1^\circ$  des Anregungsvolumens. Letztlich kann der Streulichteinfluss nur experimentell untersucht werden. Dies geschieht indirekt bei der Bestimmung der Nachweisgrenze für die einzelnen Isotopologe. Dabei wird eine bekannte NO-Konzentration sukzessive mit reinem  $N_2$  oder Ar verdünnt, bis schließlich ein Signal für reinen  $N_2$ /Ar vermessen wird. Dieses repräsentiert in erster Linie die Intensität des Streulichtes.

Die strahlungslose Desaktivierung wird, zusammen mit den hierzu durchgeführten Messungen, in Kapitel 5.1.7 behandelt und diskutiert. Generell führt die strahlungslose Desaktivierung zu einer Verkürzung der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustands und damit zu einer Erniedrigung der zu detektierenden Fluoreszenz. Verschiedene Moleküle haben dabei einen unterschiedlichen Einfluss auf die Stärke der Deaktivierung von NO. Für die Bestimmung einer absoluten Konzentration, insofern das Standardadditionsverfahren verwendet wird, hat dieser Sachverhalt keine Auswirkungen, wohl aber wenn es um einen Vergleich von NO-Konzentrationen unterschiedlicher Proben mit variierender Restgaszusammensetzung geht.

## 3.2 Schwefeldioxid

Generell behandelt diese Arbeit in erster Linie den isotopenselektiven Nachweis von NO in biologischen Umgebungen. Die hier vorgestellte Apparatur ist dabei speziell auf den NO-Nachweis ausgelegt. Da  $SO_2$  einige Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich zwischen 215 nm und 230 nm besitzt, wurde im Rahmen dieser Arbeit überprüft, inwiefern  $SO_2$  zu Querempfindlichkeiten beim Nachweis von NO führt und ob die bestehende Apparatur generell für den Nachweis von  $SO_2$  geeignet ist. Als charakteristische Größe wird eine untere Nachweisgrenze für die Detektion von  $SO_2$  bestimmt. Auf eine Simulation der  $SO_2$ -Übergänge und der Bestimmung spektroskopischer Konstanten wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Im Gegensatz zum zuvor behandelten NO soll daher die Vorstellung von  $SO_2$  und dessen Spektroskopie nur kurz erfolgen.

### 3.2.1 Spektroskopie von Schwefeldioxid

Während bei zweiatomigen Molekülen wie NO nur eine Schwingung möglich ist, besitzt  $SO_2$  mit N Atomen als nicht-lineares Molekül  $(3N-6) = 3$  Schwingungsfreiheitsgrade (und 3 Rotationsfreiheitsgrade). Man spricht bei diesen Normalschwingungen (also Moden, die von allen anderen Schwingungen im Molekül entkoppelt sind) von der symmetrischen Streckschwingung, der antisymmetrischen Streckschwingung und der Deformationsschwingung. Dabei verhält sich im Idealfall jede Normalschwingung analog zu einem vom Rest des Moleküls unabhängigen harmonischen Oszillator, insofern Anharmonizitäten vernachlässigt werden. In gewinkelten Molekülen,

wie hier das  $\text{SO}_2$ , setzen sich die Normalschwingungen aus Anteilen der Valenzschwingungen und der Deformationsschwingung zusammen. Im Vergleich zu zweiatomigen Molekülen sind die Rotations-Vibrations-Spektren somit wesentlich komplexer.

$\text{SO}_2$  ist in vielerlei Hinsicht ein interessantes Molekül und trotz vieler früher Arbeiten noch immer Gegenstand aktueller Forschung. Neben Untersuchungen zur Photochemie in der Atmosphäre werden insbesondere spektroskopische Fragestellungen aufgrund der komplizierten elektronischen Struktur behandelt [136, 137]. Das Dissoziationslimit liegt bei etwa 219,2 nm [138] und liefert:



Oberhalb von 219,2 nm befinden sich die gebundenen spektroskopischen Zustände  $\tilde{A}(^1A_2)$ ,  $\tilde{B}(^1B_1)$ ,  $\tilde{a}(^3B_1)$  und  $\tilde{C}(^1B_2)$ , die alle mit dem höheren Vibrationszuständen des Grundzustandes  $\tilde{X}(^1A_1)$  koppeln. Ungewöhnlich intensiv ist die antisymmetrische Streckschwingung des  $\tilde{C}(^1B_2) \leftarrow \tilde{X}(^1A_1)$  aufgrund einer Kopplung zwischen den Moden der antisymmetrischen Streckschwingung und der symmetrischen Schwingung [139]. Angeregtes  $\text{SO}_2$  fluoresziert breitbandig zwischen 240 nm und 420 nm mit maximaler Emission bei etwa 320 nm [117].

In dieser Arbeit wird das LIF-System verwendet, um  $\text{SO}_2$  bei einer Wellenlänge um 220,3 nm anzuregen. Die anschließend auftretende Fluoreszenz wird über eine Detektionsoptik eingesammelt und mithilfe eines Photomultipliers verstärkt. Um welchen Übergang aus dem elektronischen Grundniveau es sich bei der Anregung handelt, kann nicht genau angegeben werden. Die beobachteten Übergänge gehören aber vermutlich zu höheren Vibrationsniveaus des  $\tilde{C}(^1B_2)(v'_1, v'_2, v'_3) \leftarrow \tilde{X}(^1A_1)(0, 0, 0)$ -Systems.

# Kapitel 4

## Experimenteller Teil

Im Folgenden sollen die verwendeten experimentellen Aufbauten näher vorgestellt werden. Dabei wird jeweils gesondert auf die LIF-Apparatur, den REMPI-Aufbau und die Spektrallampenexperimente eingegangen. Die einzelnen Komponenten werden detailliert vorgestellt und diskutiert. Dazu gehören das verwendete Lasersystem, die Messkammer, das Massenflusssystem, die Detektionsoptik und schließlich die Datenverarbeitung. Die Anforderungen an den experimentellen Aufbau sind dabei vielfältig und variieren je nach Anwendungsgebiet. Neben einem möglichst spektral schmalbandigen Anregungslaser mit hoher Repetitionsrate soll sowohl die Detektionsoptik als auch die Datenverarbeitung hinreichend schnell arbeiten. Die Probenaufnahme in die Messkammer erfolgt idealerweise schnell und in einem dynamischen Verfahren, um on-line-Messungen zu ermöglichen.

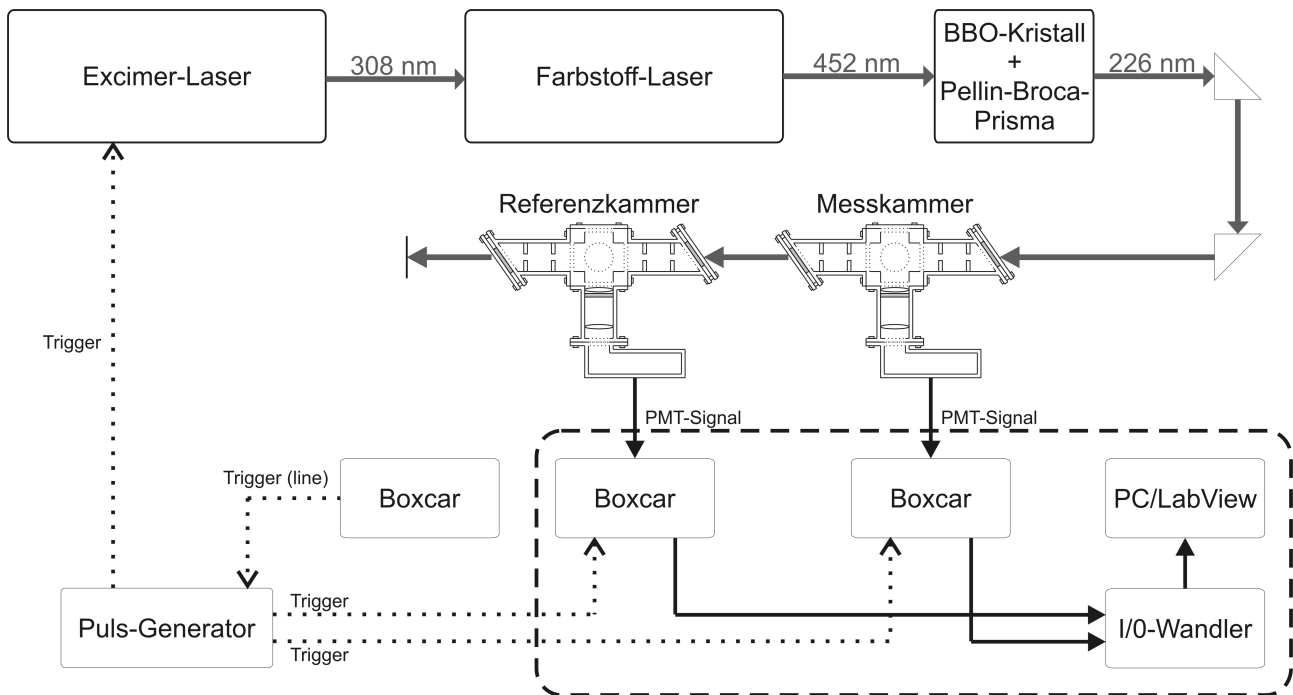
### 4.1 LIF

Zunächst soll der experimentelle Aufbau der LIF-Apparatur vorgestellt werden. Eine Übersicht über das verwendete Lasersystem sowie Datenaufnahme und Triggerung gibt die Abbildung 4-1.

#### 4.1.1 Das Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus einem Excimer-Laser gepumpten Farbstofflaser mit Frequenzverdopplungseinheit. Als Pumplaser wird ein Excimer-Laser LPX 600 der Firma Lambda Physik verwendet. Die Kavität ist mit einer Mischung aus 5% Chlorwasserstoff in Helium (4.6, Westfalen AG) befüllt. Als Inert-Gas wird Xenon (4.0, Air Liquide) verwendet, Puffergas ist Ne (5.0, Westfalen AG). Die Befüllung erfolgt über einen externen Mischstand mit integrierter Ölpumpe (BUSCH). Das System muss absolut wasserfrei gehalten werden. Die Erneuerung der Gasmischung erfolgt in regelmäßigen Abständen etwa alle 3 Monate. Zuvor findet eine Passivierung mit 5% HCl und 95% He statt, sowie eine anschließende Spülung der Kavität mit He.

Prinzipiell wird in einem Thyatron eine Bogenentladung hervorgerufen, die die chemische Reaktion in der Kavität startet. Die Spannung kann zwischen 16,1 kV und 24 kV variiert wer-



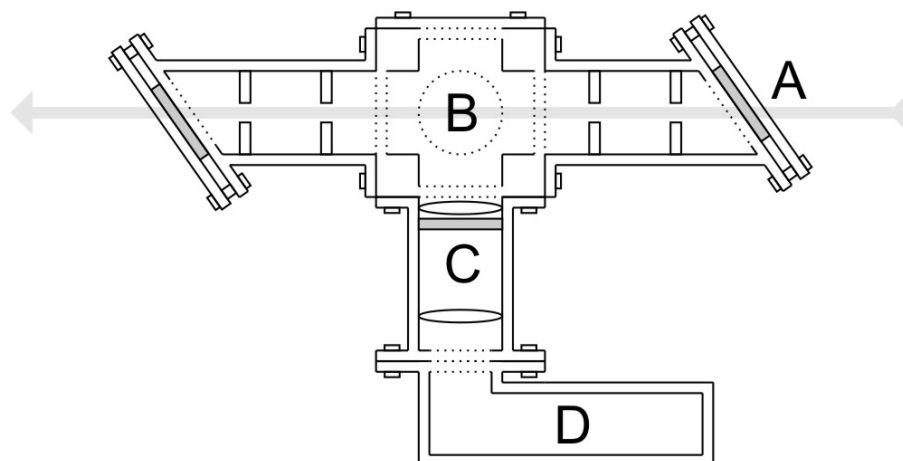
**Abb. 4-1:** Der für LIF-Experimente verwendete Aufbau. Zu sehen sind das Lasersystem mit Frequenzverdopplung (BBO-Kristall), die Datenverarbeitung sowie das Triggersystem. Der gestrichelte Kasten kann optional durch ein digitales Speicheroszilloskop ersetzt werden.

den. Dabei wird angeregtes  $\text{XeCl}^*$  gebildet, das nur in einem angeregten Zustand existiert. So wird automatisch eine Besetzungsinversion erreicht, wie sie prinzipiell für einen Laser benötigt wird (Laser ist ein Acronym für *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Das angeregte  $\text{XeCl}^*$  zerfällt anschließend unter Abgabe eines Photons von rund  $\lambda=308\text{ nm}$ . Die Verwendung des Begriffes Excimer steht für *excited dimer*, ist historisch begründet und hat sich für das beschriebene System eingebürgert. Korrekterweise müsste das System Exciplex genannt werden, was sich von *excited complex* ableitet. Vor der Beginn der ersten Entladung wird das Thyatron über eine Dauer von 8 Minuten auf Arbeitstemperatur gebracht. Die externe Steuereinheit des Excimer-Lasers kann intern über *line* oder wahlweise extern getriggert werden. Für einen stabilen Betrieb wird dabei extern durch einen Pulse-Generator (Quantum Composers, Model 9514) getriggert. Die Verbindung erfolgt über einen BNC-Anschluss. Die variable Pulsfrequenz des Excimerlasers kann zwischen 1 und 50 Hz gewählt werden. Die erreichbare Energie pro Puls sinkt dabei mit steigender Wiederholfrequenz. Die Steuereinheit ist zudem in der Lage, über einen internen Messkopf in Kombination mit einem teildurchlässigen Spiegel die Ausgangsenergie nach Kalibrierung zu bestimmen. Dieser Spiegel wurde aus dem Excimerlaser entfernt, um Verluste der Ausgangsleistung zu minimieren. Alternativ wird die Energie extern mit einem pyroelektrischen Messkopf (GenTec ED-500) bestimmt. Die zeitliche Breite der Pulse beträgt ca. 50 ns bei einer spektralen Halbwertsbreite von etwa 0,5 nm. Das Strahlprofil schließt eine Fläche von etwa 1 cm x 4 cm ein. Die gemittelte Austrittsenergie beträgt je nach

Befüllungszeitpunkt und Wiederholfrequenz bei 100 mJ bis 200 mJ. Die generierten 308 nm pumpen dabei einen Farbstofflaser.

Zur Variation der Wellenlänge wird ein Farbstofflaser FL3002 der Firma Lambda Physik verwendet. Das System besteht aus zwei farbstoffgefüllten Küvetten. Die erste Küvette für Vorverstärker und Oszillator befindet sich im Resonator, welcher durch ein Gitter und einen teildurchlässigen Spiegel begrenzt ist. Als Farbstoff wird je nach benötigter Wellenlänge Coumarin 47 in Methanol ( $0,820 \frac{g}{l}$  in der Oszillator/Vorverstärker-Küvette und  $0,273 \frac{g}{l}$  im Hauptverstärker; Effizienz von 18% bei einer Zentralwellenlänge von 456 nm; nutzbarer Wellenlängenbereich von 440 nm bis 484 nm) oder Coumarin 120 in Methanol ( $1,59 \frac{g}{l}$  in der Oszillator/Vorverstärker-Küvette und  $0,53 \frac{g}{l}$  im Hauptverstärker; Effizienz von 15% bei einer Zentralwellenlänge von 441 nm; nutzbarer Wellenlängenbereich von 423 nm bis 462 nm) verwendet. Um eine Photo-bleichung zu minimieren wird der Farbstoff in beiden Küvetten über ein Pumpensystem mit Kühlung umgewälzt. In jedem Kreislauf befinden sich insgesamt 1 L der Lösung. Gitter, Küvette und teildurchlässiger Spiegel sind in einem Littrow-Aufbau (Autokollimationsanordnung) orientiert mit dem Reflexionsgitter (600 Linien pro mm, in 3. bis 8. Ordnung) als dispersives Element. Der Winkel des Gitters zum einfallenden Licht kann motorgesteuert verändert werden. Zudem sorgt ein 66fach *Beamexpander* für eine Hintergrundunterdrückung. Das die Kavität verlassende Licht durchläuft eine Teleskop-Anordnung und trifft, so auf den doppelten Durchmesser vergrößert, auf die Küvette des Hauptverstärkers. Die hiermit erreichbaren Spezifikationen laut Datenblatt des Herstellers sind eine Bandbreite von  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , eine Frequenzstabilität von  $< 0,05 \frac{\text{cm}^{-1}}{^\circ\text{C}}$  und eine Wellenlängen-Reproduzierbarkeit von  $\pm 6,3 \text{ mÅ}$  bei einer Genauigkeit von  $1 \text{ Å}$ . Bei optimaler Kalibrierung beträgt die Hintergrund-ASE weniger als  $10^{-3}$ .

Innerhalb des Farbstofflasers befindet sich im Anschluss ein elektrisch beheizbares Gehäuse für einen schutzbeschichteten  $\beta$ -Barium-Borat Kristall zur Frequenzverdopplung. Der Kristall ist im Gehäuse luftdicht abgeschlossen, um Wasseranlagerung zu vermeiden. Ein- und Austrittsfenster sind anti-Reflex beschichtet. Der Torsionswinkel des Gehäuses kann motorgesteuert über die Bedienkonsole des Lasers angesteuert werden. Eine Nachsteuerung des Kristallwinkels ist notwendig, da sich bei Variation der durch Gitterverdrehung ändernden Wellenlänge auch der optimale Verdopplungswinkel des Kristalls verändert. Für eine korrekte Nachführung wird vor jedem Versuchstag das System kalibriert. Dazu steuert der Autotracker im zuvor gewählten Wellenlängenbereich 5 Punkte an, die jeweils manuell auf maximalen Energieoutput des frequenzverdoppelten UV Lichtes eingestellt werden. Zur Intensitätsaufnahme wurde ein pyroelektrischer Messkopf mit Verstärkungseinheit (Laser Precision Corp. RJP 735) verwendet. Das den Laser verlassende Licht wird durch ein Pellin-Broca Prisma von der Grundwellenlänge getrennt und über zwei Prismen zur Messkammer geleitet. Das die Kammer erreichende Licht besitzt durch die Frequenzverdopplung, je nach verwendetem Farbstoff, eine Wellenlänge um



**Abb. 4-2:** Schematische Ansicht der Messkammer. A = Eintrittsbereich des Anregungslasers, B = Messkammer/Referenzkammer, C = Detektionsoptik, D = Photomultiplier.

die 226 nm bzw. 220 nm. Es werden so Leistungen von  $200 \mu\text{J}$  bis  $800 \mu\text{J}$  erreicht. Eine Diskussion der spektralen Breite erfolgt in Kapitel 5.1.1.5. Zudem befindet sich im Farbstofflaser eine Photodiode um wahlweise eine Triggerung des Experiments über Streulicht des Farbstoffs durchzuführen.

#### 4.1.2 Messkammer und Massenflusssystem

Kern des Versuchsaufbaus ist die Messkammer, in der die Anregung einer beliebigen Probe stattfindet. Nach dem Durchlauf des Anregungslasers durch die Messzelle geht dieser in die anschließend folgende Referenzzelle ein. Beide Zellen sind vom Aufbau her ähnlich. Die Messzelle ist ein Quader aus Edelstahl mit einer Seitenlänge von 10 cm. Der Quader wurde in allen 3 Raumrichtungen 8 cm breit durchbohrt. An den Ecken sind jeweils 4 Stangen mit Gewinde angebracht, um verschiedene Aufsätze anbringen zu können. Die Messkammer ist schematisch in Abbildung 4-2 dargestellt. Nach dem Eintritt des Anregungslasers (Bereich A) in die Messkammer (Bereich B) wird dort die zu vermessende Probe angeregt. Die anschließend auftretende Fluoreszenz wird senkrecht zur Anregungsachse eingesammelt und spektral gefiltert (Bereich C). Eine Sammellinse fokussiert schließlich die Fluoreszenz auf einen Photomultiplier, der in einem eigens hierfür konstruierten Gehäuse sitzt (Bereich D). Eine genaue Beschreibung der Detektionsoptik erfolgt im nächsten Abschnitt.

Das Massenflusssystem dient zur Vorbereitung von Proben und dessen Einleitung in die Messkammer sowie zur dynamischen Regelung von Kammerdruck und Evakuierung der Zelle. Eine Übersicht über das verwendete Massenflusssystem gibt die Abbildung 4-3. Wahlweise durchläuft die zu vermessende Probe nach der Probeneingabe ein mit Edelstahl ausgekleidetes Nafion-Rohr (Perma Pure, Modell MD-070-24S-4) zur Reduzierung des Wassergehalts. Alternative kann auch eine Kühlfalle verwendet werden. Das Nafion-Rohr wird mit Stickstoff im Gegenfluss

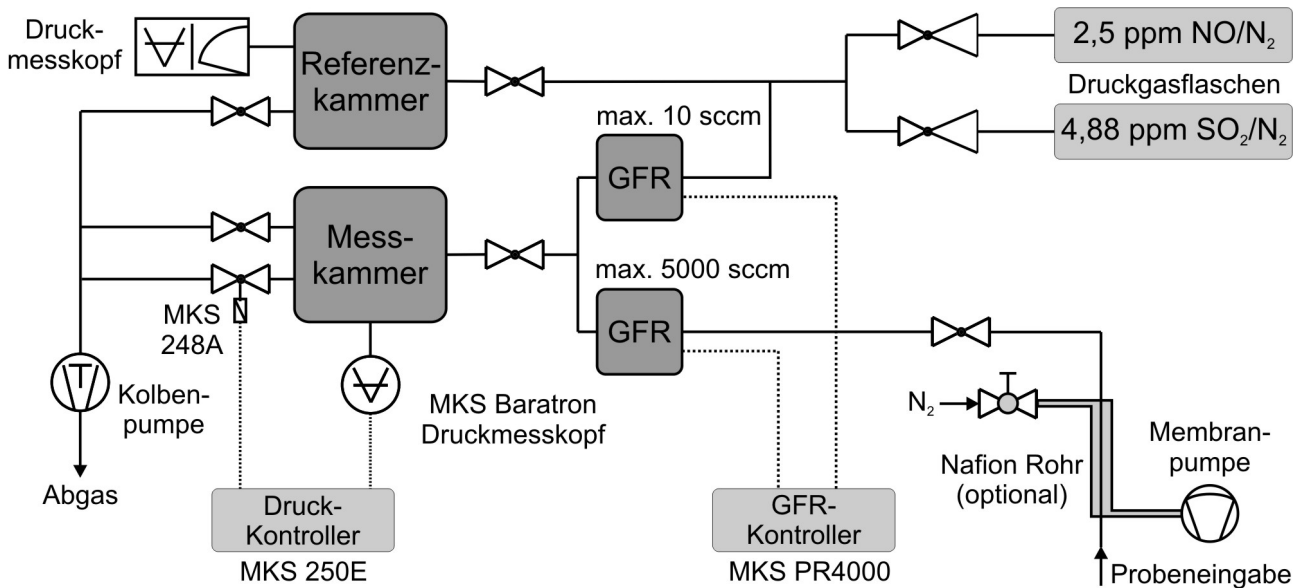
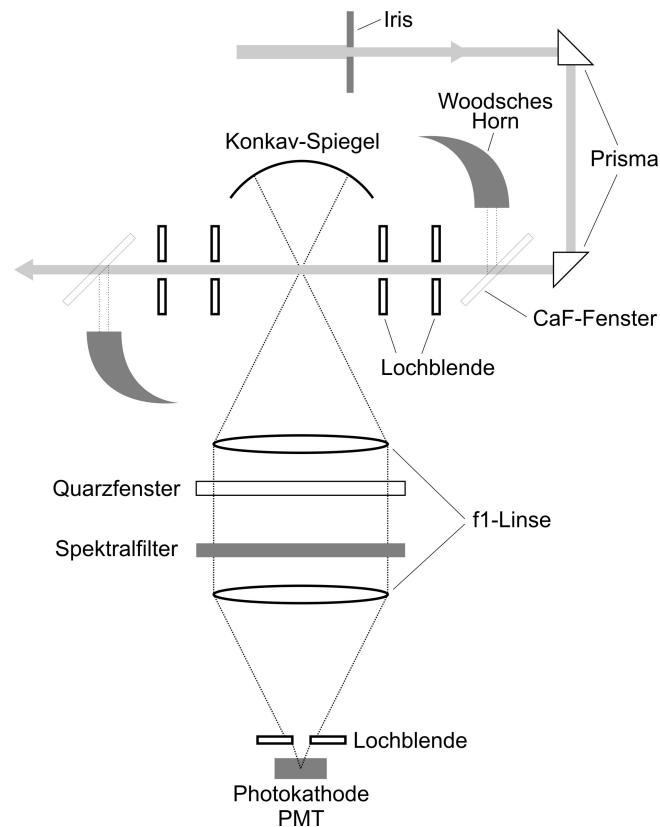


Abb. 4-3: Schematische Ansicht des Massenflusssystems. GFR = Gasflussregler.

als Trockengas betrieben, die Einleitung erfolgt durch ein Nadelventil, um eine Druckdifferenz zwischen Probegas und Trockengas einzustellen. Das so vorbereitete Probegas wird über einen Gasflussregler (MKS Instruments, Typ 1179B; 50 bis 5000 sccm/min; Genauigkeit 1% vom Maximalwert; kalibriert durch den Hersteller) in die Messkammer geleitet. Zur Anwendung der Standardadditionsmethode (für eine Erläuterung siehe Kapitel 5.1.6.) kann vor dem Eintritt des Probegases in die Messkammer über einen weiteren Gasflussregler (MKS Instruments, Typ 1179B; 0,1 bis 10 sccm/min; Genauigkeit 0,5% vom Messwert zzgl. 0,2% vom Maximalwert, kalibriert durch den Hersteller) NO in N<sub>2</sub> (Westfalen AG, 2,5 ppm NO in N<sub>2</sub>) als Probegas beigemischt werden. Alternativ wird hier eine Druckgasflasche SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (Linde AG, 4,88 ± 2% ppm SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> - vom Hersteller zertifiziert) verwendet. Zudem sind die Probegas-Druckflaschen über einen Bypass mit der Referenzkammer verbunden. Beide Gasflussregler werden über eine Zweikanal-Steuereinheit (MKS Instruments, Modell PR4000) angesteuert. Ein Druck-Kontroller (MKS Instruments, Typ 250E) steuert den Druck in der Messkammer über Aufzeichnung des Kammerdrucks mit einem Kapazitätsmanometer (MKS Instruments, Baratron 221A Typ HS-D-100) und einem automatischen Ventil (MKS Instruments, 248A). Das Ventil ist mit einer Kolbenpumpe (Pfeiffer Vacuum, XtraDry 150-2; max. 7,5 m<sup>3</sup>/h) verbunden, kann aber aufgrund eines kleinen Durchmessers nur für geringe Flüsse eingesetzt werden. Daher ist an der Messkammer zusätzlich ein Bypass zur manuellen Druckregelung angebracht. Die Referenzkammer ist mit der Kolbenpumpe und einem Wärmeleitfähigkeitsmanometer (Leybold-Heraeus, Thermovac TM 210) verbunden.



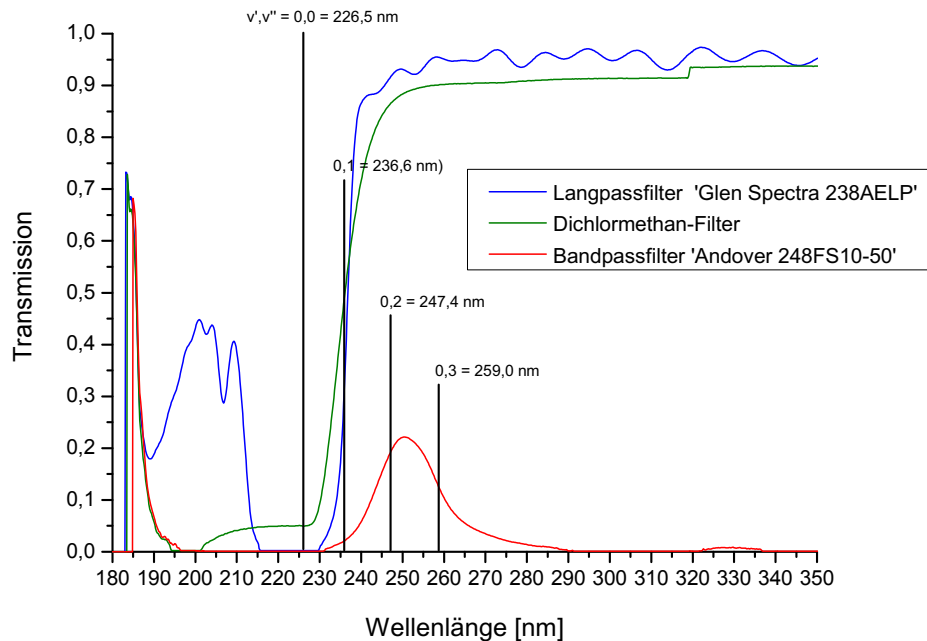


**Abb. 4-4:** Schematische Ansicht der Detektionsoptik und des Strahlengangs. Die Anordnung ist nicht maßstabsgetreu.

### 4.1.3 Detektionsoptik

Für die Einkopplung des Anregungslichtes sowie für die Detektion der Fluoreszenz wurde ein optisches System konstruiert. Eine schematische Übersicht gibt die Abbildung 4-4. Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu. Der Aufbau für die verwendete Referenzzelle ist identisch aber ohne Konkavspiegel. Das frequenzverdoppelte Anregungslicht wird dabei zunächst durch eine Irisblende auf einen Durchmesser von etwa 3 mm verkleinert. Über zwei anschließende Prismen wird der Strahlengang schließlich in die Messkammer geleitet. Der Energieverlust des Anregungslichtes beim Durchqueren der Prismen beträgt in Abhängigkeit von der Wellenlänge ca. 8,8 % pro Prisma. Der Eintritt in die Kammer erfolgt durch ein CaF-Fenster in Brewster-Anordnung, um Reflexionsverluste zu minimieren. Dennoch verringert sich die Energie des Anregungslichtes hier um ca. 15,2 %. An Ein- bzw. Austrittsseite der Kammer befinden sich jeweils zwei Lochblenden mit einem Durchmesser von 4 mm, welche zum einen Streulicht abblocken und zudem die korrekte Justage des Anregungslichtes vereinfachen. Zur weiteren Streulichtreduktion werden Reflexionen an der Innenseite der Eintrittsfenster jeweils in ein mit mattem Photolack geschwärztes Woodsches Horn geleitet.

Ein Teil des erzeugten Fluoreszenzlichtes wird von einer f1-Linse ( $f=50$  mm) eingesammelt, die sich senkrecht zum Anregungslicht befindet. Die Randstrahlen sind in der Abbildung 4-4



**Abb. 4-5:** Transmissionsspektrum verschiedener in dieser Arbeit verwendeter Filtersysteme.

als gepunktete Linien angedeutet. Um die Menge des eingesammelten Fluoreszenzlichtes zu erhöhen, wurde auf der gegenüberliegenden Seite ein aluminiumbeschichteter sphärischer Spiegel ( $f=17.5 \text{ mm}$ ) angebracht. Der Radius des Spiegels und der Fokus der f1-Linse liegen jeweils im Zentrum des Anregungsvolumens. Das gesammelte Licht durchquert ein Quarzfenster, das die Kammer luftdicht abschließt. Anschließend erfolgt die spektrale Filterung. Eine weitere f1-Linse fokussiert die Fluoreszenz schließlich, nach Durchqueren einer weiteren Lochblende zur Absorption von diffus in die Optik gelangtem Licht, auf die Photokathode des Photomultipliers. Eine Diskussion unterschiedlicher Lochblenden erfolgt in der Auswertung in Kapitel 5.1.1.3.

Die spektrale Filterung erfolgt zur Reduktion von Streulicht, in erster Linie hervorgerufen durch das Anregungslicht, und anderer Störquellen. Für die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wurden zwei verschiedene Filter verwendet, die je nach Anwendungsgebiet Vorteile besitzen. Abgestimmt auf die Filter sind auch unterschiedliche Photomultiplier zum Einsatz gekommen. Filter 1 ist ein Bandpassfilter (Andover Corporation 248FS10-50) mit einer Zentralwellenlänge von  $250,897 \text{ nm}$  bei einer maximalen Transmission von  $17,14 \%$ . Die Bandbreite bei  $50 \%$  beträgt  $11,062 \text{ nm}$ . Eine Transmissionskurve des Filters 1 ist in der Abbildung 4-5 gezeigt (rote Linie). In der Abbildung sind zudem einige typische Fluoreszenzübergänge von NO bei einer zuvor erfolgten AX(0,0) Anregung als senkrechte Linien eingezeichnet. In erster Linie sammelt Filter 1 die Fluoreszenz von AX(0,2) und AX(0,3) ein. In Kombination mit Filter 1 wird zur Detektion der side-on Photomultiplier Hamamatsu R3788 (spektrale Antwort von  $185 \text{ nm}$  bis

750 nm, maximale Quanteneffizienz ca. 30 %, Verstärkungsfaktor  $10^7$ , Dunkelstrom 2,8 nA, Betriebsspannung max. 1500 V) verwendet. Diese Anordnung registriert zwar insgesamt wenig Fluoreszenz, aber die Intensität des Streulichtes ist sehr gering.

Filter 2 ist ein Langpassfilter (Glen Spectra 238AELP) mit einer cut-on ( $T=50\%$ ) Wellenlänge bei ca. 236 nm. Dieser Filter wurde speziell für die Anwendung der NO-Spektroskopie angefertigt. Die Anregungswellenlänge von ca. 226 nm wird weitestgehend geblockt. Gegenüber Filter 1 wird aber ein sehr viel größerer Anteil an Fluoreszenzlicht eingesammelt, wie Abbildung 4-5 verdeutlicht (blaue Linie). Um längerwelliges Streulicht abzublocken wird in Kombination mit Filter 2 ein side-on solar-blind Photomultiplier Hamamatsu R7154 (spektrale Antwort von 160 nm bis 320 nm, maximale Quanteneffizienz ca. 35 %, Verstärkungsfaktor  $10^7$ , Dunkelspannung 1,5 nA) verwendet. Alternativ wurden auch einige chemische Filter getestet, so beispielsweise Dichlormethan (grüne Linie), befindlich in einer 30 mm breiten Glasküvette. Diese Filter haben sich aber als ungeeignet erwiesen.

Die Detektionsoptik verringert das in der Messkammer entstehende Fluoreszenzlicht und natürlich auch die während der Anregung entstehende Rayleigh-Streuung durch Reflektion an Austrittsfenster und Linsen. Generell wird von der Detektionsoptik ein Winkel des sphärisch ausgesendeten Fluoreszenzlichtes von ca.  $53,1^\circ$  erfasst. Bezogen auf die gesamte Fluoreszenz wird dann ein Anteil von 5,28 % eingesammelt, es ergibt sich also ein Faktor von  $f_{sa} = 0,067$ . Durch die Verwendung des sphärischen Spiegels an der Rückseite der Messkammer wird noch mal ein Anteil von 21,33 % Fluoreszenz- und Streulicht eingesammelt, insofern man von einer totalen Reflexion der Fluoreszenz ausgeht. Da ein aluminiumbeschichteter Spiegel verwendet wurde, liegt der reflektierte Anteil vermutlich bei etwa 85 %. Die Reduktion der Fluoreszenz durch die beiden verwendeten Linsen und das Austrittsfenster der Messkammer beträgt zusammen etwa 35 % ( $f_{opt} = 0,65$ ). Letztlich besitzt der verwendete Photomultiplier eine wellenlängenabhängige Quantenausbeute von ca. 30 % ( $f_{qa}$ ) wobei das eintretende Licht noch leicht durch das Eintrittsfenster abgeschwächt wird. Ohne die Verwendung eines Spiegels in der Messkammer wird also ca. 1 % des gesamten Fluoreszenzlichtes eingesammelt und vom Photomultiplier detektiert. Weitere Verluste treten durch die Verwendung des Bandpass- bzw. Langpassfilters auf.

#### 4.1.4 Datenverarbeitung

Die von der Detektionsoptik gesammelte Fluoreszenz wird auf einen Photomultiplier fokussiert, welcher von einem Hochspannungsnetzteil versorgt wird. Die Photomultiplier besitzen jeweils 9 Dynoden. Ausgegeben wird letztlich ein Spannungssignal, eine schematische Übersicht über die Elektronik gibt Abbildung 4-6. Die Spannungssignale der beiden Photomultiplier werden anschließend jeweils in einen Boxcar-Integrator (Stanford Research Systems, Modell SR250) eingespeist. Zur Spannungsversorgung und Darstellung des Signals dient eine Basisstation (Stanford

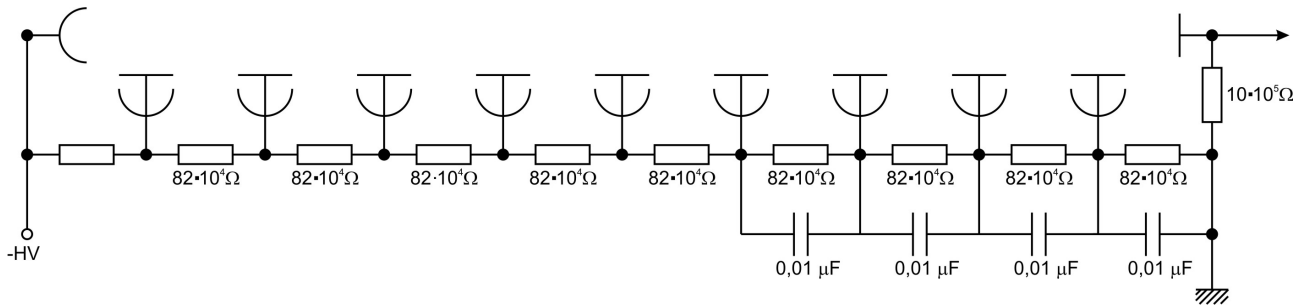
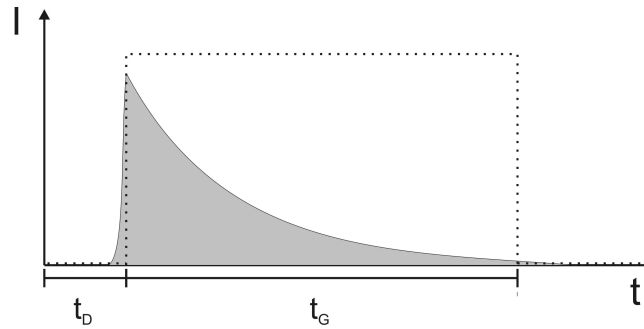


Abb. 4-6: Schaltbild des Photomultipliers.

Research Systems, Modell SR280). Prinzipiell wird ein Boxcar zur Aufnahme analoger Signale in verrauschter Umgebung verwendet. Das System wird meist extern getriggert, eine interne Triggerrung ist aber auch möglich. Nach dem Triggersignal erfolgt eine Integration des Signals für einen ausgewählten Zeitbereich (Gate) und Normalisierung in Bezug auf die Gatebreite  $t_G$ . Somit ist die ausgegebene Spannung proportional zur mittleren Eingangs-Signalintensität während des gewählten Messfensters. Anschließend erfolgt eine Verstärkung des Signals und schließlich die Ausgabe über einen externen BNC-Anschluss. Die Integration kann stufenlos in Zeitintervallen von 2 ns bis 15  $\mu$ s erfolgen, die Verzögerung zwischen eintreffendem Triggerpuls und Messung  $t_D$  kann ebenfalls stufenlos zwischen einigen Nanosekunden und 100 ms gewählt werden. Eine interne Mittelung von Signalen ist möglich. Manuell ist die Subtraktion eines konstanten Offsets möglich. Der Eingangswiderstand beträgt 1 M $\Omega$ . Für die meisten Messungen wird aber ein zusätzlicher Eingangswiderstand von 50  $\Omega$  verwendet um eine bessere Zeitauflösung zu gewährleisten und das S/N-Verhältnis zu optimieren. Über einen zusätzlichen BNC-Ausgang wird das Signal des verwendeten Gates ausgegeben und kann so manuell über ein Oszilloskop ausgelesen werden. Hierzu, ebenso wie zum Auslesen der Messkopfsignale, wird ein Zweikanal-Digitaloszilloskop (LeCroy 9400, 125 MHz) verwendet. Die Zeit zwischen registriertem Trigger-Signal und Beginn der Messung wird als Delay-Zeit  $t_D$  bezeichnet, die Länge der anschließenden Messung als Gate-Breite  $t_G$ . Abbildung 4-7 zeigt die schematische Darstellung eines Fluoreszenzsignals (grau) und das zur Messung angelegte Gate (gepunktete Linie). Das vom Boxcar ausgegebene Signal wird zunächst über die Basisstation dargestellt und anschließend über einen Analog-Digital-Wandler zu einem PC geleitet. Ein für den Versuch geschriebenes LabVIEW<sup>®</sup>-Programm nimmt on-line die Messung auf und ermöglicht schließlich die Speicherung der aufgenommenen Daten in einer ASCII-Datei. Maximal können bis zu vier Signale aufgezeichnet werden. Üblicherweise werden nur die beiden Photomultiplier-Signale von Messkammer und Referenzkammer ausgelesen. Zusätzlich kann beispielsweise der Kammerdruck aufgezeichnet werden. Eine anschließende Analyse der Messdaten erfolgt meist mit dem Programm Origin<sup>®</sup> 7.5.

Alternativ zu der vorgestellten Datenverarbeitung wurden Experimente neueren Datums direkt über ein digitales Vierkanal-Speicheroszilloskop (LeCroy waveRunner 64Xi, 600 MHz, 10



**Abb. 4-7:** Fluoreszenzsignal und angelegtes Boxcar-Gate zur Verdeutlichung von Delay-Zeit  $t_D$  und Gate-Breite  $t_G$ .

GS/s) ausgelesen. Das hat den Vorteil, dass weniger Bauteile das gewünschte Signal beeinträchtigen können. Auch hier wurde mit Eingangswiderständen von  $50\ \Omega$  gearbeitet. Welches System jeweils verwendet wurde, wird bei den Messungen im Kapitel 5 angegeben.

## 4.2 REMPI

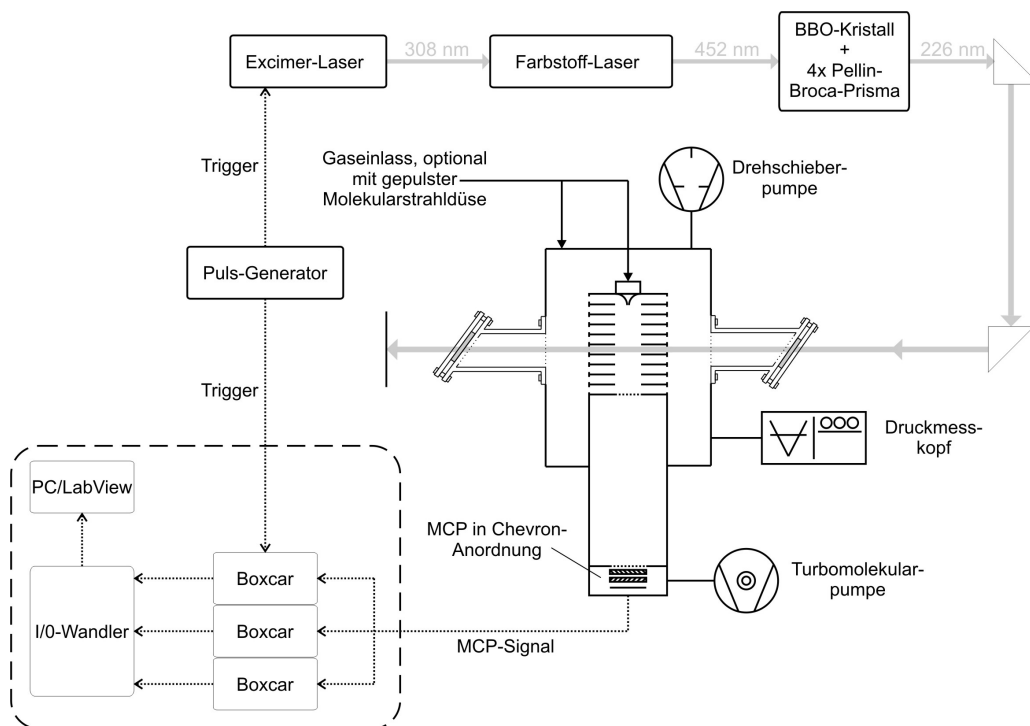
Es folgt eine Übersicht über den experimentellen Aufbau des REMPI-Experiments. Eine prinzipielle Übersicht gibt die Abbildung 4-8. Das Experiment besteht aus dem Lasersystem, einem luftdicht verschlossenen Edelstahlwürfel mit integriertem Rohr für Beschleunigung der Ionen und anschließender Flugstrecke sowie einer Mikrokanalplatte (MCP) zur Detektion [140].

### 4.2.1 Das Lasersystem

Der Aufbau des Lasersystems ist bis auf kleine Änderungen ähnlich zu dem bereits im Detail vorgestellten in Kapitel 4.1 für die LIF-Apparatur. Die emittierte Wellenlänge eines Excimerlaser gepumpten Farbstofflasers wird über einen  $\beta$ -Bariumborat Kristall frequenzverdoppelt. Danach folgt zur Abtrennung der Grundwellenlänge eine Anordnung aus 4 Pellin-Broca Prismen, die zudem einen Versatz des Strahlengangs beim Scannen verhindern. Der austretende Strahl wird über zwei Prismen zur Messzelle geleitet.

### 4.2.2 Messzelle und Flugzeitspektrometer

Die würfelförmige Messzelle aus Edelstahl schließt den Ionisationsort luftdicht von der Außenwelt ab. Der Würfel besitzt eine Größe von  $400 \times 500 \times 600\ \text{mm}^3$ . An den Seiten sind jeweils für den Eintritt bzw. Austritt des Anregungslichtes zwei Röhren angeflanscht. Die Einkopplung des Lasers erfolgt durch ein Quarzfenster in Brewster-Anordnung, um Reflexionsverluste zu minimieren. Der Anregungspuls durchläuft anschließend ein Flugzeit (TOF) Massenspektrometer (MS), in dem das zu detektierende NO ionisiert wird. Das TOF-MS ist dabei in zwei Bereiche aufgeteilt. Ionisation erfolgt im Beschleunigungsteil, der eine Länge von  $193\ \text{mm}$  besitzt und aus



**Abb. 4-8:** Schematische Übersicht zum REMPI-Experiment. Die Skizze ist nicht maßstabsgetreu. Der von einer gestrichelten Linie umgebene Bereich kann optional durch ein digitales Speicheroszilloskop ersetzt werden. MCP = Multikanalplatten in Chevron-Anordnung.

10 in gleichem Abstand angebrachten Elektroden besteht. An den Elektroden wird eine gleichförmig geteilte Spannung angelegt, so dass ein homogenes elektrisches Feld entsteht, das die Ionen in Richtung der feldfreien Driftstrecke der Länge 387 mm beschleunigt. Der Übergang der Driftstrecke zur Beschleunigungsstrecke und zur MCP sind jeweils durch ein Edelstahlnetz besetzt. Als Detektor dienen anschließend zwei Multikanalplatten in Chevron-Anordnung (MCP) mit aktivem Durchmesser von 40 mm (Comstock CP-640), die bei einer Betriebsspannung von ca. 2 kV arbeiten. Als Spannungsversorgung dient ein Hochspannungsnetzteil (SST 3k 10). Im Bereich der MCP befindet sich zudem der Anschluss einer Turbomolekularpumpe (Leybold-Heraeus, Turbovac 150) für die Erzeugung eines Hochvakuums am Detektor. Eine Öldiffusionspumpe (Leybold-Heraeus, Trivac S40BCS) evakuiert den Messwürfel auf  $10^{-6}$  mbar und erlaubt Arbeitsdrücke bis  $10^{-4}$  mbar. Zur Überprüfung des Drucks wird ein aktiver Pirani-Kaltkathoden Transmitter (Pfeiffer Vacuum, PKR 251) verwendet.

Eine Einleitung der Probegase erfolgt durch ein an der Messzelle installiertes Ventil. In der hier beschriebenen Anordnung wird also thermisches NO vermessen. Ein theoretischer Überblick wurde bereits in Kapitel 3.1.2 gegeben. Alternativ kann am Kopfende der Beschleunigungsstrecke eine gepulste Molekularstrahldüse eingesetzt werden. Die Gaseinleitung erfolgt in diesem Fall über die Düse. Das zu vermessende Gas kühlt dabei bei der Expansion in die Beschleunigungsstrecke ab. Für NO werden so Temperaturen bis 3 K erreicht [140].

### 4.2.3 Datenverarbeitung

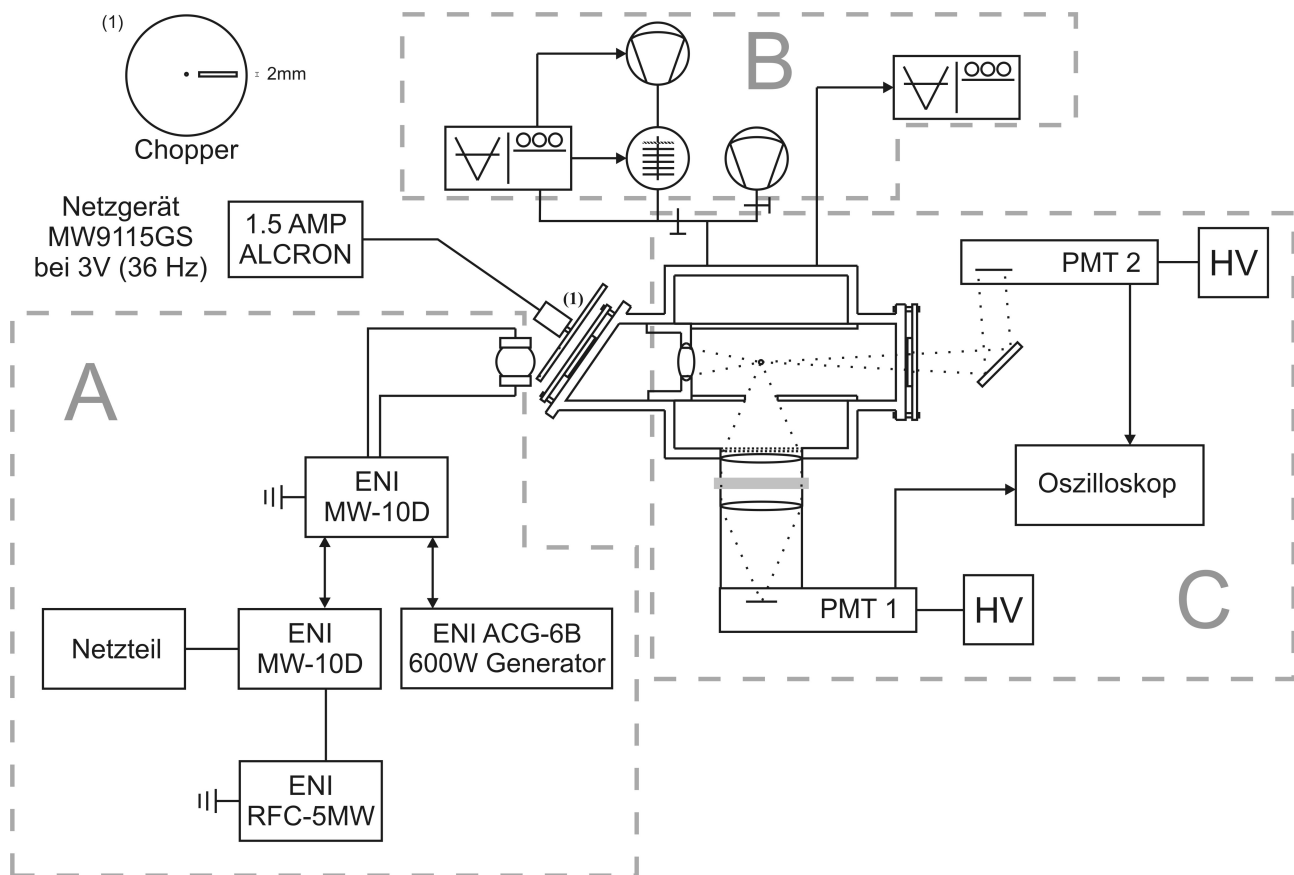
Das vom MCP erzeugte Signal ist massenaufgelöst und wird anschließend in drei Boxcar-Integratoren eingespeist. Die Boxcar werden jeweils auf das Signal einer Isotopolog-Masse gesetzt, im Falle einer NO Messung also auf die Massen 30 u, 31 u und 32 u für die Isotopologe  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ . Der Einsatz der Boxcar-Integratoren erfolgt dabei analog zu den im LIF-Experiment geschilderten Bedingungen. Die ausgegebenen Signale werden schließlich über einen Analog-Digital-Wandler verarbeitet und durch einen PC mit LabVIEW® Software aufgezeichnet. Alternativ zur Benutzung der Boxcar wird bei neueren Experimenten ein digitales Speicheroszilloskop (LeCroy waveRunner 64Xi, 600 MHz, 10 GS/s) verwendet. In beiden Fällen können die Messungen als ASCII-Datei gespeichert werden.

## 4.3 Spektrallampen

Zur Detektion von NO wird als Alternative zur LIF-Apparatur der folgende Aufbau untersucht. Alternativ zum Farbstofflaser wird hierbei als Anregungslicht-Quelle eine sphärische Spektrallampe gefüllt mit Umgebungsluft einiger mbar verwendet. Durch das Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung mittels eines Hochfrequenzgenerators kommt es zur Glühentladung und damit zur Aussendung von UV-Licht. Diese wird unter Verwendung eines Choppers zum NO-Nachweis in eine Messkammer fokussiert. Anschließend auftretendes Fluoreszenzlicht wird über eine Detektionsoptik senkrecht zur Anregungsebene eingesammelt und mittels eines Photomultipliers verstärkt. Eine Übersicht zum verwendeten experimentellen Aufbau gibt die Abbildung 4-9. Dabei sind einzelne Bereiche in gestrichelte Kästen eingefasst und sollen im Folgenden separat diskutiert werden.

Die Spektrallampen bestehen aus KU-1 Quarzglas und besitzen einen Durchmesser von 25 mm bei einer Wanddicke von 2 mm. Es kommen verschiedene Lampen mit unterschiedlichen Umgebungsdruckdrücken zwischen 2,67 mbar und 26,66 mbar zum Einsatz. Diese wurden von A. A. VESELOV am Ioffe-Institut von St. Petersburg, Russland, hergestellt. Die zunächst geöffneten Lampen wurden mit Kaliumdichromat in konzentrierter Salzsäure behandelt und anschließend mehrfach mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült. Zweck dieser Prozedur war die Entfernung jeglicher Verunreinigungen. Anschließend wurden die Lampen bei einer Temperatur von 800 °C in einem Ofen ausgeheizt und mit einer Öldiffusionspumpe auf einen Druck von etwa  $10^{-7}$  mbar evakuiert, um diese wasserfrei vorliegend zu haben. Dann erfolgte die Befüllung mit Luft gefolgt von luftdichtem Verschluss der Lampen.

Als hochfrequente Wechselstromquelle wurde die Anordnung in Kasten A der Abbildung 4-9 verwendet. Sie besteht aus einer Kontrolleinheit ENI RFC-5MW, einem Analog/Digital-Konverter, einem Frequenz-Anpassungsnetzwerk ENI MW-10D und einem Hochfrequenz-Ge-



**Abb. 4-9:** Experimenteller Aufbau zur Verwendung von Spektrallampen zum NO-Nachweis. Bereich A zeigt das Hochfrequenz-Anpassungsnetzwerk, Bereich B das Messenflusssystem und Bereich C die Messkammer mit Detektionsoptik. PMT = Photomultiplier, HV = Hochspannungs-Netzteil.



erator ENI 600W ACG-6B mit einer maximalen Leistung von 600 W bei digitaler Auflösung von 1 W und einer Arbeitsfrequenz von 13,56 MHz.

Bereich B der Abbildung 4-9 zeigt das Vakuumsystem und die Drucküberwachung der Messkammer. Das Evakuieren der Kammer erfolgt wahlweise mit einer Membranpumpe (Vacuumbrand MD 4C) oder mit einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe und Steuereinheit (Pfeiffer Vakuum TMH 071P). Ein Wärmeleitfähigkeitsmanometer (Leybold-Heraeus, Thermovac TM 210) misst den Druck in der Messzelle.

Bereich C der Abbildung 4-9 beinhaltet die Anregungsoptik und die Detektionsoptik. Das Austrittslicht der Spektrallampe durchläuft zunächst einen runden Chopper, der aus schwarzem Photopapier besteht, mit einer Frequenz von 36 Hz rotiert und ein rechteckiges Fenster der Maße 25 x 2 mm enthält. Das den Chopper durchquerte Licht wird nach Durchlaufen eines CaF-Eingangsfensters über eine Linse ( $f=25$  mm) in das Zentrum der Messkammer fokussiert. Die Messkammer wurde bereits für das LIF-System beschrieben. Zusätzlich ist ein aus schwarzem Photopapier hergestellter Zylinder mit einer Apertur von 20 mm senkrecht zum Anregungslicht zur Reduzierung von Streulicht installiert. Analog zum NO-Nachweis besteht die Detektionsoptik für das Fluoreszenzlicht aus zwei Fokussierungslinsen ( $f=50$  mm). Die zweite Linse fokussiert das Fluoreszenzlicht auf einen Photomultiplier Hamamatsu 1P28. Die Auslesung und Mittelung des Signals erfolgte mittels eines Digitalen Oszilloskops LeCroy 9400. Als Referenzsignal wird das nach der Fokussierung die Messkammer wieder verlassende Anregungslicht wahlweise abgeschwächt und über einen zweiten Photomultiplier detektiert.

# Kapitel 5

## Messungen, Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Dieses Kapitel beschreibt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente und diskutiert die Ergebnisse. Zunächst wird dabei auf die Optimierung der verwendeten Messapparatur zum Nachweis von NO sowie auf die Charakterisierung des Experiments eingegangen. Es folgt eine ausführliche Betrachtung der einzelnen spektroskopischen Übergänge, ein Vergleich mit Simulationen und anschließend die Ermittlung spektroskopischer Konstanten. Darauf aufbauend werden Anwendungsbeispiele in Form von Atemluftmessungen und Pflanzenuntersuchungen vorgestellt. Neben der in dieser Arbeit primär verwendeten Methode der LIF Spektroskopie, sowie der REMPI Spektroskopie, wird als alternativer Ansatz ein experimenteller Aufbau mit Spektrallampen als Anregungsquelle vorgestellt und charakterisiert. Abschließend wird der Einsatz der LIF Apparatur zur Detektion von SO<sub>2</sub> diskutiert.

### 5.1 Stickstoffmonoxid

#### 5.1.1 Optimierung der Messapparatur

In diesem Abschnitt soll auf unterschiedliche Optimierungsmaßnahmen zur Verbesserung der verwendeten LIF-Apparatur eingegangen werden. Diese Betreffen die eingesetzten Photomultiplier und deren Betriebsspannung, das spektrale Filtersystem, Lochblenden in der Detektionsoptik sowie die optimale zeitliche Breite des Messfensters. Die Optimierung dieser Parameter hat maßgebend dazu beigetragen, dass die in Kapitel 5.1.5. vorgestellten Nachweisgrenzen bis in den sub-ppt-Bereich erreicht werden konnten. Abschließend wird die spektrale Breite des Anregungslasers diskutiert.

##### 5.1.1.1 Charakterisierung und Vergleich der spektralen Filter

Auf die unterschiedlichen, in dieser Arbeit verwendeten, Filtersysteme wurde schon kurz bei der Beschreibung des experimentellen Aufbaus in Kapitel 4.1.3. eingegangen. Bei der spektralen

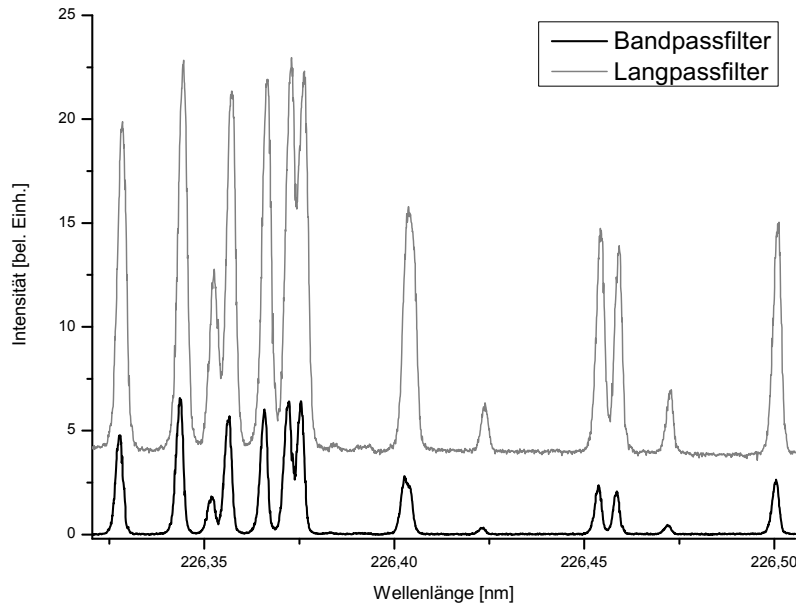
Filterung werden unterschiedliche Ziele verfolgt. Zum einen soll die verwendete Anregungswellenlänge für LIF-Experimente weitestgehend abgeblockt werden. Diese ist von der Intensität her viel größer als die zu erwartende Fluoreszenz und würde diese daher überlagern. Zum anderen sollte ein größtmöglicher Anteil von Fluoreszenzlicht den Filter passieren können, um für die Detektion zur Verfügung zu stehen.

Filter 1 ist ein Bandpassfilter (Andover Corporation 248FS10-50) mit einer Zentralwellenlänge von 250,897 nm bei einer maximalen Transmission  $T$  von 17,14 % laut Hersteller. Die Bandbreite bei 50 % beträgt 11,062 nm. Eine Charakteristik, vermessen mit einem Spektrometer (Perkin Elmer, UV/VIS/NIR Spektrometer Lambda 9), wurde in der Abbildung 4-5 gegeben und weicht bezüglich der Transmission ca. 25 % von den Herstellerangaben ab. Die Anregungswellenlänge um die 226,5 nm wird von diesem Filter größtenteils abgeblockt ( $T = 0,1$  %). Für die Fluoreszenz von  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 1)$  um 236,6 nm besitzt er eine Transmission von 0,2 %, für  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 2)$  13,9 % und für  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 3)$  4 %. Dieser Filter transmittiert nur wenig Fluoreszenzlicht, schützt den PMT aber wirksam vor Anregungs- und Streulicht.

Filter 2 ist ein Langpassfilter (Glen Spectra 238AELP) mit einer cut-on ( $T = 50$  %) Wellenlänge bei ca. 236 nm. Dieser Filter wurde speziell für die Anwendung der NO Spektroskopie angefertigt. Die Anregungswellenlänge von ca. 226 nm wird weitestgehend geblockt ( $T = 0,3$  %). Gegenüber Filter 1 wird aber ein sehr viel größerer Anteil an Fluoreszenzlicht eingesammelt, wie Abbildung 4-5 verdeutlicht (blaue Linie). Die Sensitivität des NO-Nachweises sollte unter Verwendung dieses Filters also zu verbessern sein. Leider wird aber bei dessen Verwendung ein hoher Anteil von Streulicht detektiert. Dieser Sachverhalt führt dazu, dass während einer Messung mit diesem Filter ein konstant hohes Untergrundsignal aufgezeichnet wird. Die Abbildung 5-1 verdeutlicht diesen Effekt. Zu sehen ist ein LIF-Spektrum im Bereich von 226,3205 nm bis 226,5055 nm, jeweils aufgezeichnet mit einem der hier diskutierten Filter. Der Bandpassfilter zeigt ein Untergrundsignal nahe 0 bei vergleichsweise geringer Intensität der Übergänge. Die Spannung des PMT betrug 700 V. Der Langpassfilter hingegen führt zu einem konstanten Untergrundsignal, liefert aber intensivere Übergänge. Als Vergleichskriterium kann das S/N-Verhältnis der Übergangs-Intensität genommen werden, was für den Übergang bei 226,3765 nm durchgeführt wurde. Für eine Konzentration von 2,5 ppm NO zeigte der Bandpassfilter ein S/N-Verhältnis von 144,05, der Langpassfilter von 162,27. Für 49 ppb NO wurden Werte von 55,05 bzw. 77,51 erzielt.

Das S/N-Verhältnis ist dabei wie folgt definiert:

$$\frac{\bar{x}}{\sigma_x} \quad (5.1)$$



**Abb. 5-1:** LIF-Spektrum im Bereich von 226,3205 nm bis 226,5055 nm unter Verwendung eines Bandpassfilters im Vergleich zur Nutzung eines Langpassfilters.

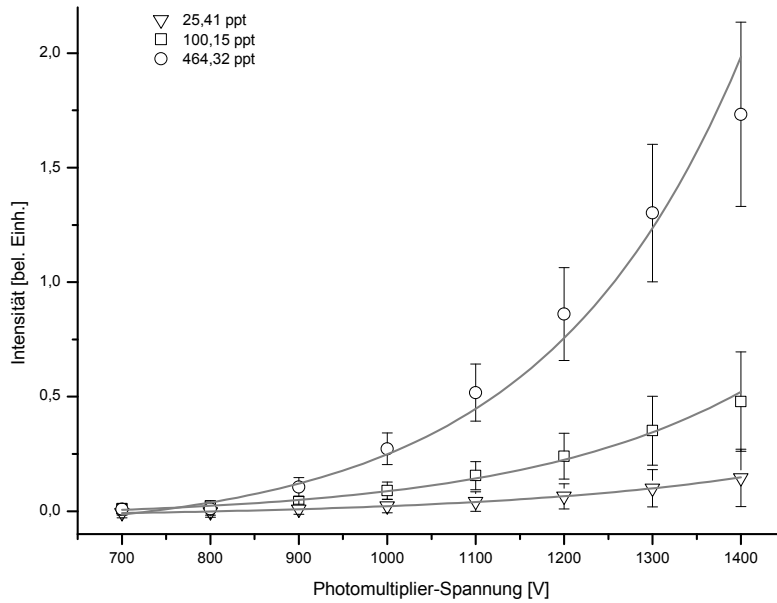
Der empirische Mittelwert  $\bar{x}$  von  $n$  Einzelmessungen ist das arithmetische Mittel gemäß 5.2.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5.2)$$

Das Rauschen der Messung wird repräsentiert durch die Standardabweichung  $\sigma_x$  des Mittelwertes  $\bar{x}$ .

$$\sigma_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \frac{1}{n-1}} \quad (5.3)$$

Allgemein kann festgehalten werden, dass für relativ hohe Konzentrationen von NO (bis ca. 100 ppt) der Einsatz beider Filter gleichwertig ist, da ein relativ hohes Fluoreszenzsignal vorliegt und somit niedrige PMT-Spannungen verwendet werden können. Bei sehr niedrigen Konzentrationen von wenigen ppt ist es hingegen notwendig, die Verstärkung der PMT durch Erhöhung der Betriebsspannung zu vergrößern. In diesem Fall wird die Verstärkung des Streulichtes beim Langpassfilter zunehmend problematisch. Die Fluoreszenzintensität ist zwar höher, aber durch das konstant starke Untergrundsignal erblindet der PMT relativ schnell. Kurze Messungen im Bereich einiger Minuten sind so bei moderaten Betriebsspannungen zwischen 700 V und 1000 V möglich und sensitiver als unter Verwendung des Bandpassfilters. Für Langzeitmessungen ist der Einsatz des Bandpassfilters in Kombination mit Betriebsspannungen zwischen 1200 V und 1400 V vorteilhafter.

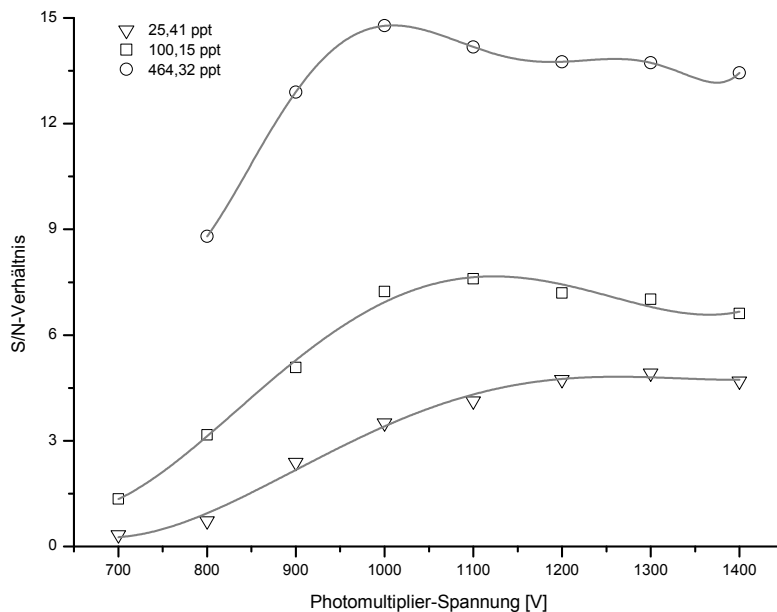


**Abb. 5-2:** Fluoreszenzintensität von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  bei einer Anregungswellenlänge von 226,9145 nm ( $^P Q_{12}(2, 5) + ^P P_{22}(2, 5) + ^P Q_{12}(3, 5) + ^P P_{22}(3, 5)$ ), aufgetragen gegen die Betriebsspannung des Photomultipliers für unterschiedliche NO-Konzentrationen. Die Breite des Messfensters beträgt 600 ns, die Delay-Zeit 0 ns.

### 5.1.1.2 Vergleich und Charakterisierung der Photomultiplier

Die Verstärkung des Fluoreszenzsignals über die eingesetzten Photomultiplier ist abhängig von deren Betriebsspannung. Im Folgenden soll die optimale Betriebsspannung des side-on solar-blind Photomultipliers Hamamatsu R7154 in Abhängigkeit von der Konzentration der untersuchten Probe und unter Verwendung des Bandpassfilters behandelt werden. Hierzu wurde die Fluoreszenz eines konstanten Übergangs, in diesem Fall von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  ( $^P Q_{12}(2, 5) + ^P P_{22}(2, 5) + ^P Q_{12}(3, 5) + ^P P_{22}(3, 5)$ ), bei einer Wellenlänge von 226,9145 nm beobachtet und dabei schrittweise die Betriebsspannung erhöht. Die betrachteten Konzentrationen sind 25,41 ppt, 100,15 ppt und 464,32 ppt. Die Mittelwerte der Messung zusammen mit dem durch die Mittelung bedingten Fehler sind in der Abbildung 5-2 dargestellt. Der Anstieg der Signalintensität mit der Betriebsspannung ist im betrachteten Bereich nahezu exponentiell. Wie zu erwarten steigt die Signalstärke mit steigender Spannung. Das Signal ist um so größer, je höher die  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Konzentration der Probe ist.

Zur Beurteilung, welche Betriebsspannung bei einer bestimmten Konzentration am besten geeignet ist, wird das S/N-Verhältnis gegen die Betriebsspannung aufgetragen. Diese Auftragung ist in der Abbildung 5-3 dargestellt. An die Messpunkte wurden Polynomenfits angepasst, um das Maximum der Kurve zu veranschaulichen. Es ist zu erkennen, dass die optimale Betriebsspannung von der Konzentration abhängig ist. Die Maxima der Messreihen verschieben sich bei

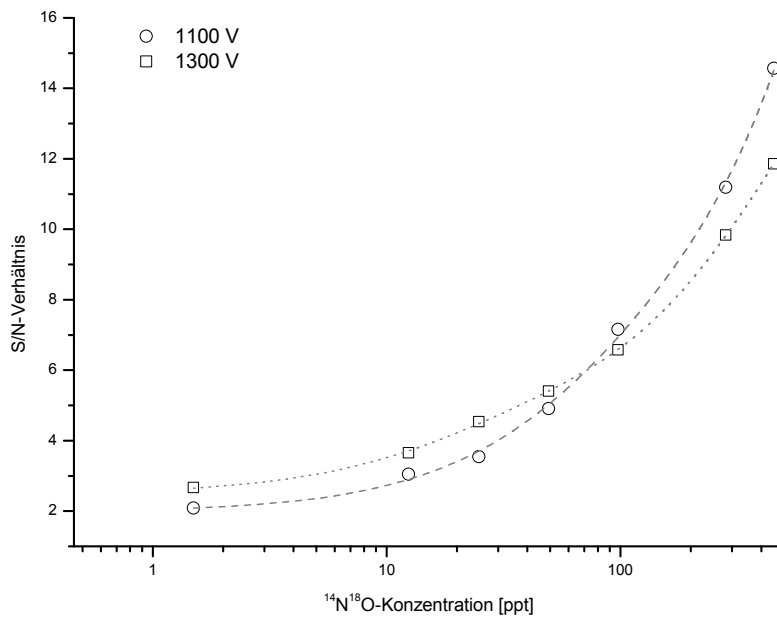


**Abb. 5-3:** *S/N-Verhältnis einer  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Fluoreszenzmessung bei einer Anregungswellenlänge von 226,9145 nm ( $^P Q_{12}(2, 5) + ^P P_{22}(2, 5) + ^P Q_{12}(3, 5) + ^P P_{22}(3, 5)$ ), aufgetragen gegen die Betriebsspannung des Photomultipliers für unterschiedliche NO-Konzentrationen. Die Breite des Messfensters beträgt 600 ns, die Delay-Zeit 0 ns.*

abnehmender Konzentration zu höheren Spannungen. Damit führt eine Erhöhung der Betriebsspannung nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung des S/N-Verhältnisses. Generell kann aber festgehalten werden, dass für Messungen nahe der Detektionsgrenze hohe Betriebsspannungen anzuwenden sind. Diese Aussage unterstreicht noch einmal die Abbildung 5-4. Dabei sind für zwei verschiedene Betriebsspannungen das S/N-Verhältnis gegen die Konzentration der Probe aufgetragen. Auch hier wird deutlich, dass für geringe Konzentrationen mit hohen Spannungen größere S/N-Verhältnisse erzielt werden können. Bei Verwendung des Langpassfilters muss hingegen mit niedrigeren Spannungen gearbeitet werden (siehe Kapitel 5.1.1.1.).

### 5.1.1.3 Untersuchungen zur optimalen Blende des PMTs

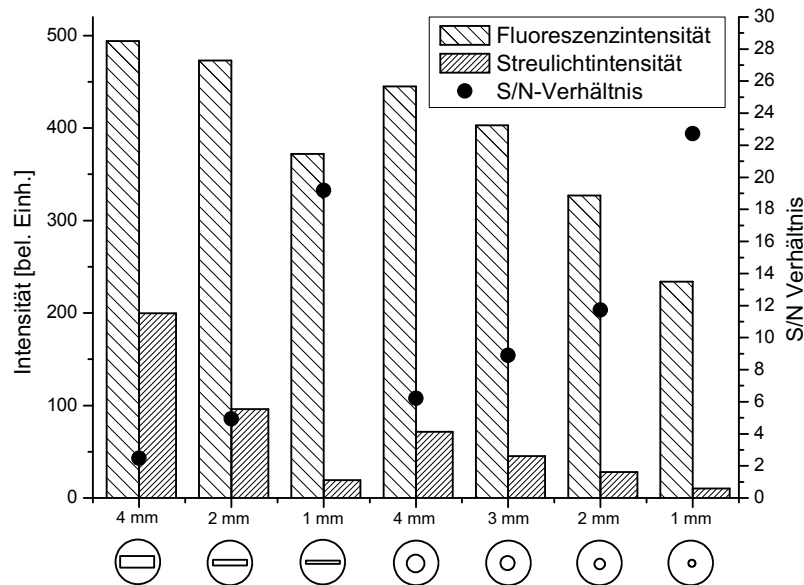
Auf dem Photomultiplier auftreffendes Streulicht beeinflusst das Signal-zu-Rausch (S/N) Verhältnis des PMT Signals. Für hoch präzise Messungen ist ein möglichst hohes S/N-Verhältnis wünschenswert. Im Folgenden werden verschiedene Blenden charakterisiert, die sich jeweils vor dem PMT in der Detektionsoptik befinden, siehe dazu auch Abbildung 4-4. Dabei gilt es einen optimalen Kompromiss zwischen Streulichtreduzierung und Fluoreszenzlichtmaximierung zu finden, denn eine kleine Öffnung der Blende zur Reduzierung diffuser Randstrahlen bewirkt gleichzeitig eine Verringerung der eingesammelten Fluoreszenzintensität. Die untersuchten Blen-



**Abb. 5-4:** *S/N-Verhältnis einer  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Fluoreszenzmessung bei einer Anregungswellenlänge von 226,9145 nm ( $^P Q_{12}(2,5) + ^P P_{22}(2,5) + ^P Q_{12}(3,5) + ^P P_{22}(3,5)$ ), aufgetragen gegen die NO-Konzentrationen für zwei verschiedene Betriebsspannungen des Photomultipliers. Die Breite des Messfensters beträgt 600 ns, die Delay-Zeit 0 ns.*

den wurden aus geschwärzter Pappe hergestellt und besaßen runde und rechteckige Öffnungen unterschiedlicher Durchmesser. Als Gütekriterium wird das S/N Verhältnis eines konstanten NO-Signals herangezogen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt die Abbildung 5-5.

Unterschieden wird zwischen Blenden mit rechteckiger Öffnung und solchen mit runder Öffnung. Die jeweilige Höhe des Rechtecks bzw. der Durchmesser des Lochs ist über den Symbolen an der Abszisse angegeben. Es ist zu erkennen, dass mit abnehmender Schlitzbreite sowohl die Fluoreszenzlichtintensität als auch die Streulichtintensität abnehmen, letztere deutlich schneller. Das erklärt das zunehmende S/N-Verhältnis bei abnehmendem Durchmesser. Derselbe Trend ist bei den runden Lochblenden zu verfolgen. Gegenüber den rechteckigen Blenden sind die Lochblenden leicht im Vorteil. Wenn man allein nach dem S/N-Verhältnis geht, sollte also eine Lochblende mit runder Öffnung und möglichst geringem Durchmesser verwendet werden. Allerdings muss hierzu angemerkt werden, dass mit kleinen Durchmessern auch die absolut beim PMT ankommende Lichtmenge abnimmt, was ein Problem für sehr geringe NO Mengen darstellt. Für Messungen nahe der Detektionsgrenze ist es durchaus sinnvoll, viele Fluoreszenzphotonen einzusammeln. Falls nicht anderweitig angegeben, wird im Weiteren als Kompromiss eine Lochblende mit runder Öffnung vom Durchmesser 2,5 mm verwendet.

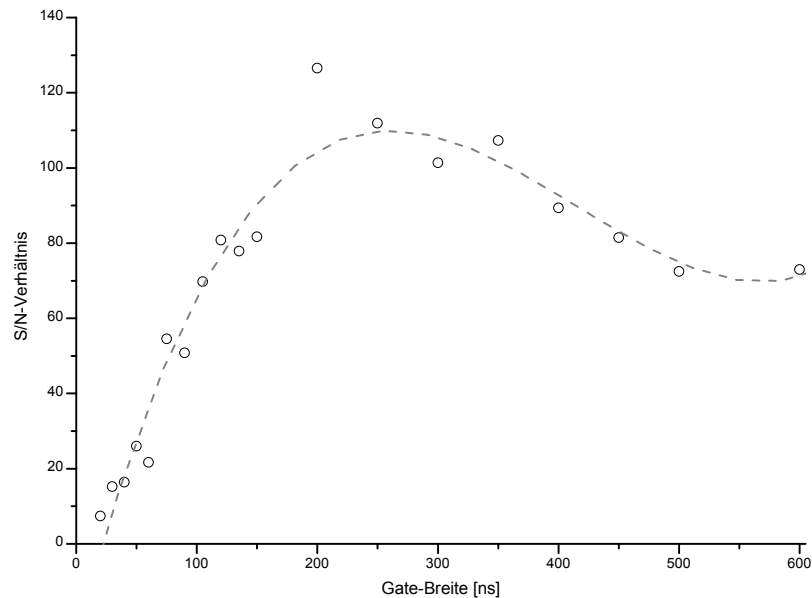


**Abb. 5-5:** Für unterschiedliche Blenden sind auf der linken Seite die relative Intensität der am PMT detektierten Fluoreszenz eines NO-Übergangs und die Streulichtintensität für eine leere Messzelle als Balkendiagramm angegeben. Die rechte Seite des Graphen gibt den Quotienten der beiden Werte wieder, also das S/N-Verhältnis.

#### 5.1.1.4 Optimale zeitliche Breite des Messfensters

Sowohl bei der Verwendung des digitalen Speicheroszilloskops als auch unter Einsatz eines Boxcar stellt sich die Frage, wie die optimale Messdauer beträgt. Geht man in idealisierter Form davon aus, dass der Anregungspuls zeitlich unendlich schmal ist, so werden alle Moleküle im Anregungsvolumen zur Zeit  $t=0$  angeregt. Die Halbwertzeit für die anschließend folgende Fluoreszenz beträgt im Fall des AX(0,0)-Systems 205 ns und beschreibt einen exponentiellen Abfall (genau genommen muss die Funktion des Anregungspulses mit der exponentiellen Abklingkurve gefaltet werden). Die Zeit zwischen Beginn der Fluoreszenzmessung und Ende der Aufzeichnung wird als Gate-Zeit  $t_G$  bezeichnet. Für diese Betrachtung wird davon ausgegangen, dass die Anfangszeit  $t_A$  der Messung 0 ns beträgt, also direkt nach der Anregung beginnt. Zur Beurteilung der optimalen Gate-Zeit wird für einen ausgewählten, und während der Messung konstant gehaltenen, Übergang die Signalstärke für verschiedene  $t_G$  bestimmt. Anschließend wird das S/N-Verhältnis der jeweiligen Messung gegen  $t_G$  aufgetragen, was in der Abbildung 5-6 zu sehen ist. Der Eingangswiderstand betrug 50  $\Omega$ , gemessen wurde  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  in Umgebungsluft bei 226,3760 nm. Der Druck in der Messkammer betrug 12 mbar. Für kleine  $t_G$  steigt das S/N-Verhältnis zunächst schnell an. In diesem Bereich wird mit steigendem  $t_G$  zunehmend mehr Fluoreszenzlicht der Abklingkurve aufgezeichnet. Nach dem Durchlaufen eines Maximums bei etwa 200 ns sinkt das S/N-Verhältnis wieder langsam ab. Wird noch längere Zeit gemessen, so kann kaum



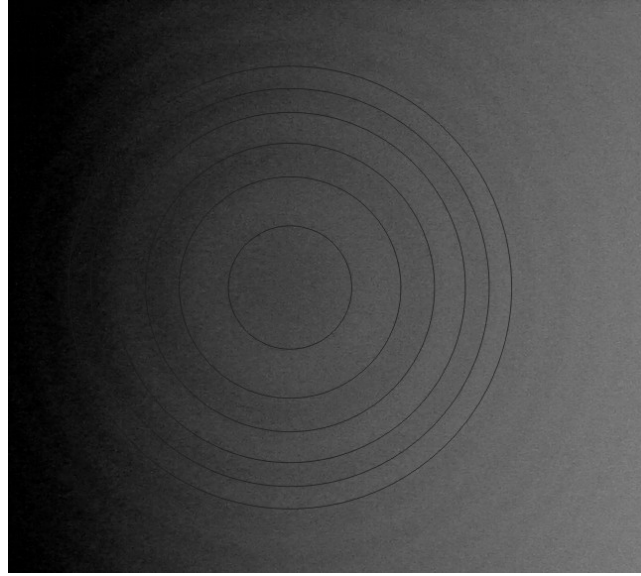


**Abb. 5-6:** *S/N-Verhältnis aufgetragen gegen die Gatebreite des Messfensters. Die gestrichelte Linie ist ein Polynomfit der Messpunkte.*

noch zusätzliche Fluoreszenz eingesammelt werden, sondern das Rauschen des Untergrundes macht sich zunehmend bemerkbar, was zu einer Verschlechterung des S/N-Verhältnisses führt. Optimal ist also eine Gate-Zeit im Bereich der Halbwertsbreite der Fluoreszenz. Falls nicht anders erwähnt, so wird in den folgenden Versuchsreihen ein  $t_G=220$  ns verwendet.

### 5.1.1.5 Spektrale Auflösung des Anregungslasers

Zur Charakterisierung des Experiments, insbesondere in Bezug auf das Auflösungsvermögen benachbarter Übergänge, ist die spektrale Bandbreite des Anregungspulses wichtig und soll daher in diesem Abschnitt näher betrachtet werden. Vom Hersteller des Farbstofflasers wird die spektrale Bandbreite  $\Delta\nu$  mit  $0,2\text{ cm}^{-1} = 6\text{ GHz}$  angegeben. Für eine erste Näherung kann die Laserlinienbreite mit Hilfe eines Fabry-Perot-Etalons abgeschätzt werden. Dazu wurde der aus dem Farbstofflaser austretende, unverdoppelte Puls auf einen Diffusor geleitet. Hinter dem Diffusor befand sich eine Anordnung aus Linse und Fabry-Perot-Etalon. Die anschließend folgende Fokussierungslinse und der Darstellungsschirm waren durch eine Digitalkamera gegeben. Das erhaltene Interferenzbild ist in der Abbildung 5-7 gegeben. Zur besseren Anschauung wurden die Ringe mit schwarzen Kreisen nachgezeichnet. Über den Durchmesser der innersten 3 Ringe



**Abb. 5-7:** Interferenzmuster des Anregungs-Farbstofflasers nach dem Durchqueren eines Fabry-Perot Etalons, aufgezeichnet mit einer Digitalkamera.

kann eine Abschätzung der Laserlinienbreite vorgenommen werden. Als Näherungsformel wird im Handbuch des Farbstofflasers [141] die folgende Formel angegeben:

$$\Delta\nu = \frac{8 \cdot \Delta_{FSB} \cdot \Delta R_2 \cdot D_2}{D_3^2 - D_1^2} \quad (5.4)$$

Dabei ist der Zentraldurchmesser des ersten Ringes  $D_1=61,5$  mm, der des zweiten Ringes  $D_2=114,0$  mm und  $D_3=150,0$  mm.  $\Delta R_2=11$  mm ist die Differenz von Außendurchmesser zu Innendurchmesser des zweiten Ringes.  $\Delta\nu_{FSB}$  ist der freie Spektralbereich des Etalons, der näherungsweise mit

$$\Delta\nu_{FSB} \approx \frac{c}{2 \cdot n_F \cdot d} \quad (5.5)$$

beschrieben werden kann. Dabei ist  $c$  die Geschwindigkeit von Licht im Vakuum,  $n_F=1,55$  der Brechungsindex des Etalons und  $d=6$  mm dessen Dicke. Einsetzen der jeweiligen Werte in 5.4 und 5.5 führt zu einer spektralen Linienbreite von  $\Delta\nu= 8,7$  GHz.

Eine weitere Möglichkeit, die spektrale Breite des Anregungspulses zu bestimmen ist die Berechnung über die Breite eines vermessenen Übergangs. Prinzipiell beeinflusst eine Vielzahl von Effekten die Linienbreite eines Übergangs, welche im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden. Die Frequenz einer Spektrallinie ist also niemals streng monochromatisch. Bei Kenntnis aller Prozesse kann durch eine Messung schließlich die Breite des Anregungspulses berechnet werden.

Die natürliche Linienbreite  $\nu_{Nat}$  kann als Folge der Energie-Zeit-Unschärferelation nach Heisenberg gesehen werden, welche durch 5.6 gegeben ist.

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (5.6)$$

Die Energieniveaus des oberen ( $E_i$ ) und des unteren Zustands ( $E_k$ ) eines spektroskopischen Übergangs sind also beide unscharf, da die Zustände jeweils eine endliche Lebensdauer  $\tau_i$  bzw.  $\tau_j$  besitzen. Somit existiert keine ideal scharfe Übergangsfrequenz. Die natürliche Lebensdauer eines Zustands ist über Gleichung 5.7 mit dem Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission  $A_{21,i}$  eines Zustands i verknüpft.

$$A_{21,i} = \frac{1}{\tau_i} \quad (5.7)$$

Drückt man 5.6 als Frequenzänderung  $\Delta\nu_{Nat}$  aus, so folgt:

$$\Delta\nu_{Nat} = \frac{1}{\tau \cdot 2 \cdot \pi} \quad (5.8)$$

Die natürliche Lebensdauer des ersten angeregten Zustands A im Vibrationsgrundniveau  $v'=0$  beträgt  $\nu_{nat} = 205 \pm 7$  ns [142]. Der  $B^2\Pi(v'=1)$  ist hingegen viel langlebiger mit  $1,82 \mu s$  [143].

Ein weiterer Effekt, der zur Verbreiterung von Spektrallinien führt, ist die so genannte Doppler-Verbreiterung  $\Delta\nu_{Dop}$ . Aufgrund der ungeordneten thermischen Bewegung der Moleküle besitzen diese eine Geschwindigkeitsverteilung entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Nach dem Doppler-Effekt ist die von einem Beobachter observierte Wellenlänge, die ein Molekül aussendet, abhängig von dessen Geschwindigkeit und der Bewegungsrichtung. Somit resultiert immer auch eine Frequenzverteilung eines strahlenden Ensembles in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Abhängigkeit der Verbreiterung ist gegeben durch:

$$\Delta\nu_{Dop} = \nu_0 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot \ln(2) \cdot k \cdot T}{c^2 \cdot m}} \quad (5.9)$$

Dabei ist  $\nu_0$  die Zentralfrequenz,  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $m$  die Masse des betrachteten Moleküls, für  $^{14}N^{16}O$  also 30 u. Unter der Annahme einer Anregungswellenlänge von 226,5 nm bei einer Temperatur  $T=300$  K ergibt sich ein Wert von  $\Delta\nu_{Dop} = 2,998 \cdot 10^9$  Hz.

Da die Energieniveaus von Molekülen bei gegenseitiger Annäherung miteinander wechselwirken können und als Folge dessen eine Verschiebung der Energieniveaus resultiert, kommt es zum Effekt der Stoßverbreiterung einer Spektrallinie  $\Delta\nu_{St}$ , wenn der Übergang während eines Stoßes stattfindet. Vereinfacht kann man davon ausgehen, dass der Weg einer strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Systems zu einer Verringerung der Lebensdauer dieses Zustan-

des führt. Analog zur natürlichen Linienverbreiterung kann zur Beschreibung die Gleichung 5.8 mit einer effektiven Lebenszeit  $\tau_{eff}$  herangezogen werden, so dass sich die Form

$$\Delta\nu_{St} = \frac{1}{\tau_{eff} \cdot 2 \cdot \pi} \quad (5.10)$$

ergibt. Effektive Quenchkonstanten  $k_{eff}$  liegen für Laborluft bei ca.  $1,2 \cdot 10^6 \text{ mbar}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [129] (siehe hierzu auch Kapitel 5.1.7), wobei gilt:

$$p \cdot k_{eff} = \frac{1}{\tau_{eff}} \quad (5.11)$$

Somit ist eine Stoßverbreiterung der Spektrallinien  $\Delta\nu_{St}/p$  im Bereich von  $1,910 \cdot 10^5 \text{ Hz mbar}^{-1}$ . Dieser Effekt spielt vornehmlich für extrem hohe Drücke und für Flüssigkeiten eine Rolle. Die Sättigungsverbreiterung einer Spektrallinie kann Werte von maximal  $\sqrt{2} \cdot \Delta\nu_0$  annehmen, spielt aber für den hier betrachteten Prozess keine Rolle [144].

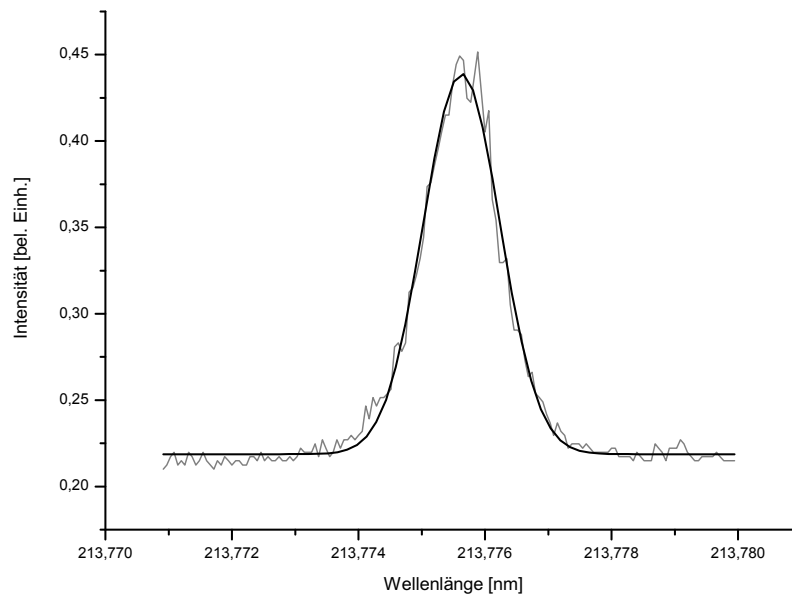
Letztlich wird die Breite eines spektralen Übergangs durch die drei zuvor besprochenen Effekte und die spektrale Breite des Anregungslasers  $\Delta\nu_{Anr}$  bestimmt. Da  $\Delta\nu_{Nat}$ ,  $\Delta\nu_{Dop}$  und  $\Delta\nu_{St}$  berechnet werden können, ist über die Ermittlung der Breite eines vermessenen Übergangs  $\Delta\nu_{Gem}$  die Bestimmung von  $\Delta\nu_{Anr}$  gemäß 5.12 in sehr guter Näherung möglich.

$$\Delta\nu_{Anr} = \sqrt{\Delta\nu_{Gem}^2 - \Delta\nu_{Nat}^2 - \Delta\nu_{Dop}^2 - \Delta\nu_{St}^2} \quad (5.12)$$

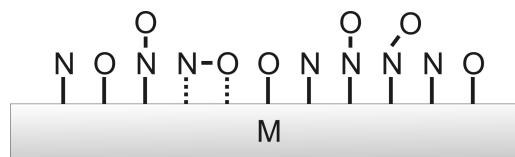
Die Abbildung 5-8 zeigt den  $^S R_{21}(14.5)$ -Übergang des  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  Systems und eine daran gefittete Gauß-Kurve zur Abschätzung der Linienbreite (die Näherung eines Gauß-Fits ist hier zulässig, da  $\Delta\nu_{Nat}$  und  $\Delta\nu_{St}$  kaum eine Rolle spielen). Die aus dem Fit bestimmte Halbwertsbreite beträgt 0,00121 nm. Daraus kann über

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (5.13)$$

die gemessene Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{Gem} = 7,938 \text{ GHz}$  berechnet werden. Die Auswahl des Übergangs erfolgte, da dieser von keinem anderen Übergang überlagert und zudem ausreichend intensiv ist. Die Messung wurde mit einer Konzentration 2,5 ppm NO in N<sub>2</sub> bei einem Druck von 7,5 mbar durchgeführt. Durch Einsetzen der zuvor bestimmten Größen in Gleichung 5.12 ergibt sich schließlich für  $\Delta\nu_{Anr}$  des Anregungspulses ein Wert von 7,35 GHz. Die Linienbreite des Fabstoffs Lasers hängt in erster Linie von der Justage des Lasers durch den Bediener ab. Verglichen mit der Angabe des Herstellers von 6 GHz ist der berechnete Wert relativ gut und befindet sich nahe der Auflösungsgrenze.



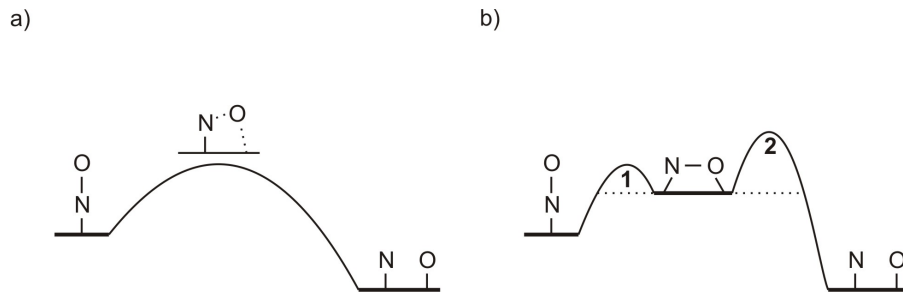
**Abb. 5-8:** Gauß-Fit an dem Übergang  $^S R_{21}(14,5)$  zur Bestimmung der Linienbreite des Anregungslasers.



**Abb. 5-9:** Schematische Darstellung der Adsorption von NO auf einer Oberfläche M.

### 5.1.1.6 Messungen zur Adsorption

Während einer Messung ist es nicht zu verhindern, dass NO mit den Wänden der Messkammer wechselwirkt. Inwiefern das einen Einfluss auf die Messungen hat und welche unterschiedlichen Mechanismen für Adsorption und Desorption bestehen, soll in diesem Abschnitt diskutiert werden. Generell unterscheidet man zwei Arten von Adsorption. Bei der Physisorption ist NO nur schwach an die Oberfläche eines Substrates gebunden und das Molekül als solches bleibt erhalten. Der Grund für diese Anlagerung sind schwache elektrostatische Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Dipol-Wechselwirkungen, die meist reversibel verlaufen. Bei der Chemisorption hingegen wird eine chemische Bindung zwischen dem Ausgangsmolekül NO und dem Substrat ausgebildet. Dieser Prozess ist in den meisten Fällen irreversibel und führt zum Bindungsbruch zwischen N und O. In realen Systemen finden beide Prozesse nebeneinander statt, so das eine Oberfläche M wie in Abbildung 5-9 belegt ist. Für den Anlagerungswinkel ist willkürlich  $90^\circ$  gewählt worden. Neben einer Vielzahl möglicher Winkel ist es zudem auch möglich, dass ein einzelnes NO mit zwei Adsorptionsstellen wechselwirkt [145]. Der



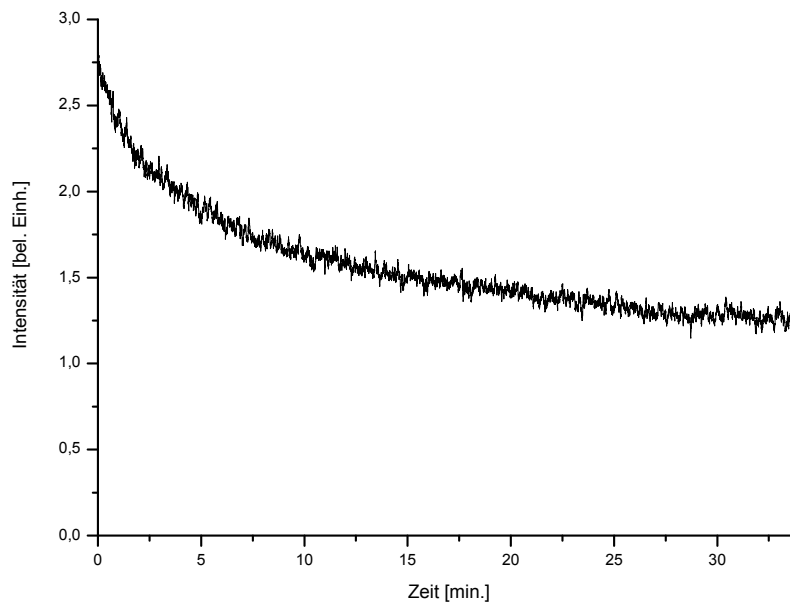
**Abb. 5-10:** Energetischer Verlauf einer NO-Adsorption an einer Oberfläche. a) Einstufige Variante der NO-Anlagerung. b) Zweistufige NO-Anlagerung mit stabilem Intermediat als Zwischenprodukt. Eine Beschreibung der unterschiedlichen Mechanismen wird im Text gegeben.

Belegungsgrad  $\alpha$  einer Spezies ist dabei definiert als die Anzahl besetzter Adsorptionsstellen am Substrat  $N_{ads}$ , dividiert durch die Anzahl vorhandener Stellen  $N_{ges}$ :

$$\alpha = \frac{N_{ads}}{N_{ges}} \quad (5.14)$$

Generell ist der Adsorptionsprozess von NO und die meist anschließende Dissoziation an der Oberfläche nicht vollkommen aufgeklärt. Zudem ist der Mechanismus sowohl vom Substrat, vom Belegungsgrad als auch vom betrachteten Temperaturintervall abhängig [146]. Zwei mögliche Mechanismen werden in der Abbildung 5-10 veranschaulicht [147]. In Teil a) ist die einstufige Variante der NO-Dissoziation nach erfolgter Adsorption dargestellt. Dieser Prozess ist sehr wahrscheinlich, wohingegen der zweistufige Prozess in Teil b) der Abbildung nicht direkt beobachtet werden konnte. Bei letzterem entsteht zunächst eine Zwischenstufe, in der NO an zwei Substratstellen eine Bindung ausbildet, was einem lokalen Minimum auf der Energiekurve entspricht. Erst anschließend erfolgt eine Bindungstrennung zwischen N und O. Vermutlich kann dieser Mechanismus nur bei sehr geringen Belegungsgraden erfolgen, da nach Ausbildung der Bindung von N zum Substrat in Nachbarposition eine weitere Bindungsstelle für die Bildung des Zwischenzustandes erforderlich ist. Generell handelt es sich bei der anfänglichen Einfachbindung vermutlich um eine  $\sigma$ -Donorbindung des einsamen Elektronenpaares von N (2s) zum  $d_{z^2}$ -Orbital des Metalls. Zusätzlich erfolgt eine kovalente  $\pi$ -Bindung durch Interaktion des antibindenden  $\pi^*$ -Orbitals mit den d-Orbitalen des Metalls [148]. Vor dem Bindungsbruch kann zudem eine Wanderung des NO auf der Oberfläche stattfinden [149]. Desorptionsprodukte sind neben sehr geringen Mengen NO zumeist  $N_2$  und selten  $O_2$  [150, 151].

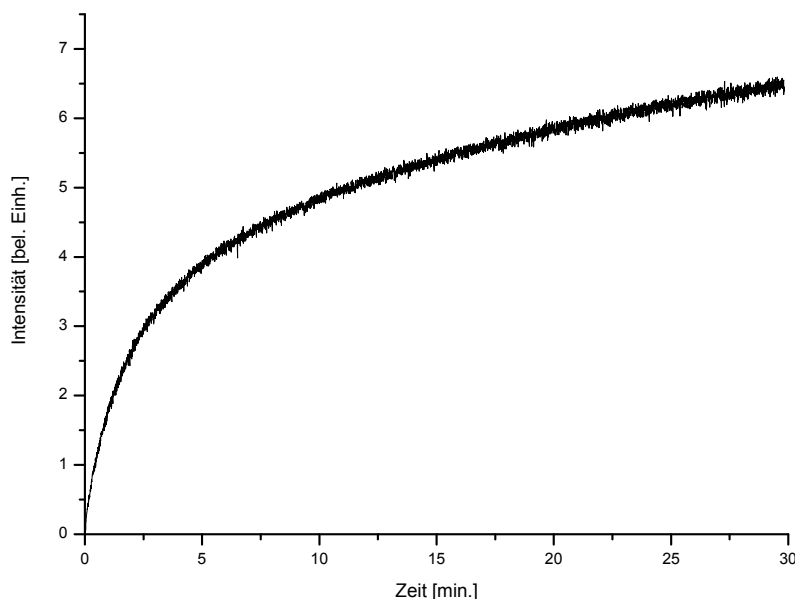
In welchem Maße Adsorption und Desorption von NO während der Messung eine Rolle spielt, soll hier kurz behandelt werden. Prinzipiell ist es mit dem verwendeten apparativen Aufbau aber nicht möglich quantitative Aussagen zu machen. Zudem stellt sich die Frage, ob durch Umwandlung von NO zu  $N_2$  und  $O_2$  in beobachtbarem Umfang NO der zu untersuchenden Probe entzogen wird. Evakuiert man die Messzelle über einen Zeitraum von 24 Stunden kontinuierlich und befüllt anschließend die Messkammer mit 24,75 ppb NO/ $N_2$  auf 10 mbar, so kann der Ver-



**Abb. 5-11:** *Messung der NO-Konzentration in der Messzelle nach zuvoriger Evakuierung. Die Konzentration des in der Gasphase befindlichen NO nimmt mit der Zeit ab, vermutlich durch eine sukzessive Adsorption an der Messkammerwand.*

lauf von Abbildung 5-11 beobachtet werden. Die zu Beginn vorherrschende NO-Konzentration nimmt mit der Zeit ab. Vermutlich findet eine Adsorption von NO an den Wänden der Messkammer statt, so dass immer weniger NO zum Nachweis in der Gasphase vorhanden ist. Eine Zersetzung von NO durch das Anregungslicht kann dabei ausgeschlossen werden, da der Effekt denselben Verlauf zeigt, wenn nur alle 5 Minuten kurzzeitig gemessen wird. Wird die Messkammer mit 2,5 ppm NO in N<sub>2</sub> bei 10 mbar für 24 Stunden befüllt, anschließend für einige Minuten evakuiert und dann stationär mit reinem N<sub>2</sub> befüllt, so ist der Verlauf von Abbildung 5-12 zu beobachten. Es scheint eine Desorption von NO stattzufinden, was zu einer Erhöhung der NO-Konzentration in der Messkammer führt. Generell kann also bestätigt werden, dass Adsorption und Desorption bei der verwendeten Apparatur stattfinden. Dieser Effekt tritt aber nur bei stationären Messungen erkennbar auf. Wird on-line vermessen, so stellt sich innerhalb einiger Sekunden eine konstante Konzentration ein (es herrscht also ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption). Bei der Anwendung der SAM spielen Ad- und Desorptionen keine Rolle, da sich die NO-Konzentration während der Messung praktisch nicht ändert und der Effekt somit konstant bleibt.

Adsorption und Desorption sind druckabhängige Phänomene. In Kapitel 5.1.7 wird die strahlungslose Desaktivierung von angeregtem NO diskutiert, die ebenfalls druckabhängig ist. Wird folglich die druckabhängige Änderung des Quenchverhaltens beobachtet, so muss auch die Desorption/Adsorption mit in Betracht gezogen werden.



**Abb. 5-12:** Messung der NO-Konzentration in einer mit  $N_2$  befüllten Messkammer, in der sich zuvor NO befunden hat. Die NO-Konzentration in der Gasphase steigt mit der Zeit an, vermutlich durch Desorption von an der Messkammerwand befindlichem NO.

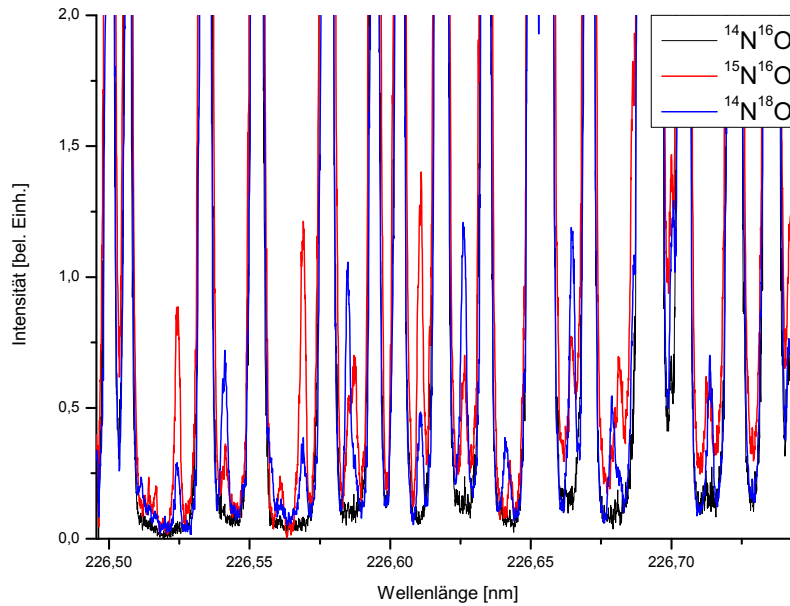
### 5.1.2 Der AX(0,0)-Übergang

#### 5.1.2.1 REMPI Messungen an den NO-Isotopologen im AX(0,0)-System

Für physiologische Untersuchungen ist die Markierung von Substanzen mit seltenen Isotopen eine gängige Methode, um Reaktionen und die daraus entstehenden Produkte zu untersuchen und verstehen zu können. So ist es beispielsweise möglich, die Aminosäure L-Arginin mit substituiertem  $^{15}N$  herzustellen, aus der von Säugetieren metabolisiertes und ausgeatmetes  $^{15}N^{16}O$  entsteht [129]. Mittels LIF und REMPI ist es dann möglich  $^{15}N^{16}O$  isotopenselektiv nachzuweisen.

In dieser Arbeit wird das Anwendungsgebiet der isotopenselektiven Analyse auf das Isotopolog  $^{14}N^{18}O$  erweitert, um auch Dotierungen mit  $^{18}O$  zum Einsatz in der Forschung zu ermöglichen. Dazu ist es zunächst einmal erforderlich, spektroskopische Fenster zu finden, in denen selektiv  $^{14}N^{18}O$  angeregt werden kann, ohne störende Interferenz mit anderen Isotopologen. Die anschließend über die LIF-Apparatur detektierte Fluoreszenz gibt dann die Konzentration der untersuchten Probe bezüglich dieses einzelnen Isotopologes wieder. Das Auffinden geeigneter Übergänge und die Nutzung zur selektiven Detektion wird im Folgenden in diesem Kapitel behandelt.

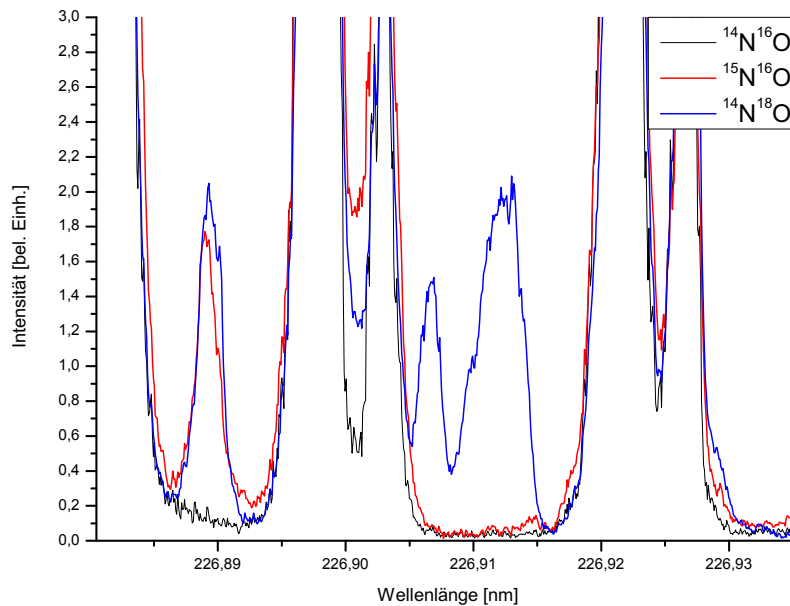




**Abb. 5-13:** REMPI Messung im Bereich von 226,495 nm bis 226,745 nm. Die 3 unterschiedlichen Isotopologe sind farblich codiert. Eine Beschreibung der Messung wird im Text gegeben.

Zur Simulation eines spektroskopischen Übergangs ist die Kenntnis spektroskopischer Konstanten der beteiligten Zustände vonnöten. Im Falle des in dieser Arbeit zunächst primär behandelten  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  Übergangs um 226,5 nm sind in der Literatur kaum und nur sehr ungenaue Konstanten für eine Simulation der  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Spektren zu finden. Wo für den elektronischen Grundzustand X noch eine Vielzahl von Konstanten zugänglich sind, ist dies für den ersten elektronisch angeregten Zustand A nicht der Fall. Eine Übersicht über die in der Literatur vorhandenen Konstanten gibt die Tabelle 5-1 in Kapitel 5.1.2.3. Somit ist das Auffinden von interferenzfreien  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  Übergängen über eine Simulation nicht möglich. Alternativ wird das  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  System mit Hilfe der REMPI-MS Methode untersucht. Anschließend kann LIF verwendet werden zum Durchführen dynamischer Messungen. Das Fitzen einer Simulation an die Messergebnisse liefert schließlich spektroskopische Konstanten von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ .

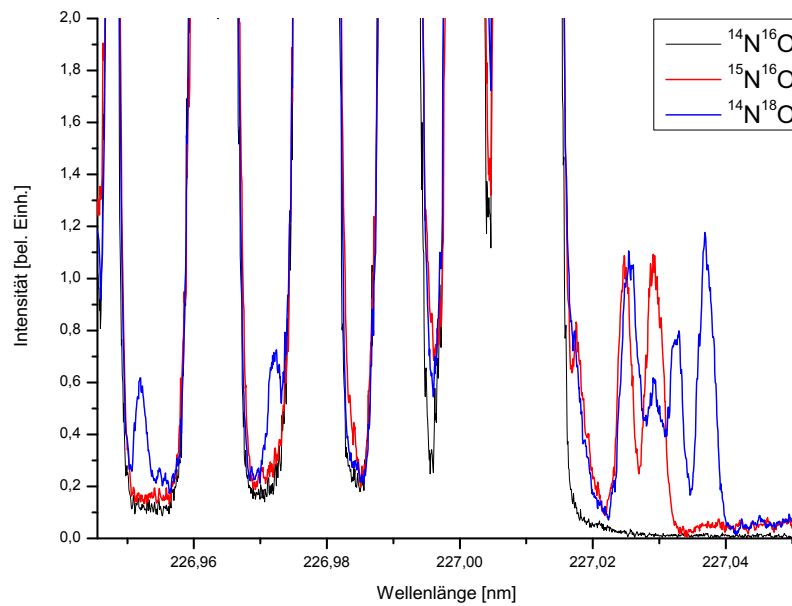
Auf den prinzipiellen Aufbau des REMPI Experiments wurde bereits in Kapitel 4.2 eingegangen. Der Messwürfel wurde mit purem NO auf einen Druck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar befüllt. Die MCP-Betriebsspannung betrug 2 kV. Aufgenommen wurden insgesamt 5 Messungen im Bereich zwischen 226,1205 nm und 227,1955 nm mit einer Wiederholrate von 5 Hz. Die 3 verwendeten Boxcar-Integratoren waren jeweils auf eine der Massen 30 u, 31 u und 32 u gegatet. Eine dieser Messungen ist in der Abbildung 5-13 dargestellt. Zu sehen sind die Isotopologe  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  (schwarz, 30 u),  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  (rot, 31 u) und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  (blau, 32 u). Weitere Isotopologe mit gleicher Masse, wie



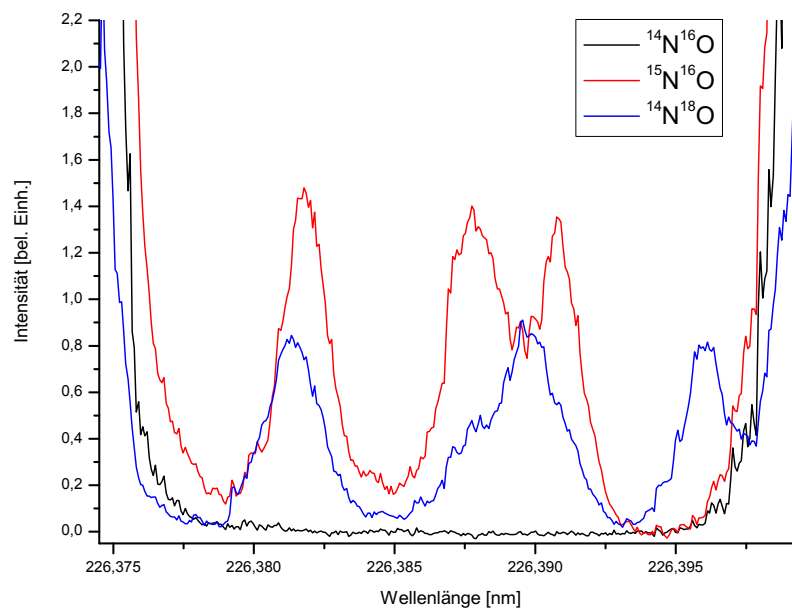
**Abb. 5-14:** REMPI Messung im Bereich von 226,881 nm bis 226,935 nm. Die 3 unterschiedlichen Isotopologe sind farblich codiert. Eine Beschreibung der Messung wird im Text gegeben.

beispielsweise  $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ , sind nur in sehr geringer Konzentration vorhanden und werden daher bei der Betrachtung vernachlässigt. Problematisch bei dieser Art der Messung ist, dass  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  in vergleichsweise sehr hoher Konzentration vorliegt (siehe hierzu auch Tabelle 2-3). Dies führt dazu, dass dieses Signal der Masse 30 u sehr intensiv und von langer Dauer ist. Das zeitlich nur leicht versetzte Gate des Boxcar der Masse 31 u detektiert somit auch etwas vom  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  Signal, ebenso der Masse 32 u Boxcar. Dieser Effekt ist deutlich in der Messkurve zu erkennen.  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  Übergänge laufen aufgrund der hohen Intensität aus dem Messbereich heraus und lassen auch die anderen Massen anklingen. Eine Darstellung einzelner  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  Übergänge ist also nur bei Abwesenheit von  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  Übergängen möglich, wie in einigen Bereichen der Messung zu sehen ist. Für den betrachteten Bereich sind 2 Fenster besonders erfolgversprechend für die selektive Detektion von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ . Diese beiden Bereiche sind in den Abbildungen 5-14 und 5-15 detailliert dargestellt.

Zudem wurde der Bereich zwischen 226,3745 nm und 226,3995 nm untersucht, was in der Abbildung 5-16 dargestellt ist. Dieser Bereich ist ursprünglich für die selektive Detektion von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  verwendet [129] worden. Wie die Abbildung verdeutlicht, ist dieser Bereich allerdings eher ungeeignet für einen selektiven Nachweis. Alle Übergänge von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  interferieren mit Übergängen vom  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Isotopolog. Die Interferenz ist bei der Anregungswellenlänge von 225,9671 nm am geringsten. Dort ist demnach bei einer  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -Messung ein Beitrag von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$



**Abb. 5-15:** REMPI Messung im Bereich von 226,9455 nm bis 227,0505 nm. Die 3 unterschiedlichen Isotopologe sind farblich codiert. Eine Beschreibung der Messung wird im Text gegeben.



**Abb. 5-16:** REMPI Messung im Bereich von 226,3745 nm bis 226,3995 nm. Die 3 unterschiedlichen Isotopologe sind farblich codiert. Eine Beschreibung der Messung wird im Text gegeben.

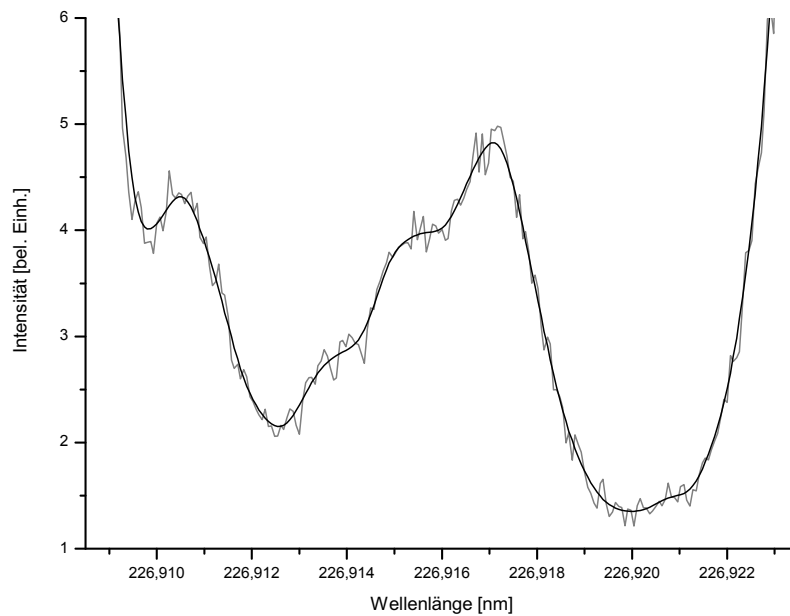
in Höhe von 25,78 % zu erwarten, wenn die Verteilung der Isotopologe der natürlichen Isotopenverteilung entspricht.

### 5.1.2.2 LIF Messungen an den NO-Isotopologen im AX(0,0)-System

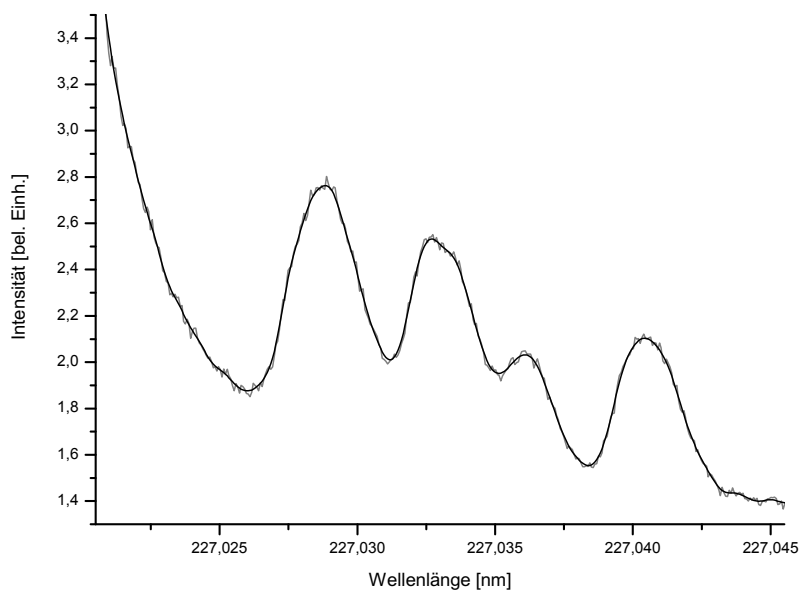
Nachdem mit Hilfe von REMPI verschiedene spektroskopische Fenster für die  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  Detektion gefunden wurden, ist dieser Bereich im weiteren mit der LIF-Apparatur untersucht worden. Diese ist insbesondere bezüglich einer größeren Flexibilität bei dynamischen Proben vorzuziehen. Zudem liegt die Nachweisgrenze aufgrund der Optimierung auf den NO Nachweis vermutlich niedriger. Für die Aufnahme erster Spektren sind bei der LIF-Methode relativ hohe NO-Konzentrationen verwendet worden. Die Messkammer wurde mit 2,5 ppm NO in  $\text{N}_2$  bei einem konstanten Druck von 12 mbar befüllt. Das entspricht, unter der Annahme, dass die verwendete Gasmischung entsprechend der natürlichen Isotopenverteilung vorliegt, bei einem Faktor  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O} = 486,51$  einer  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Konzentration von 5,139 ppb. Für die Detektionsoptik wurde der PMT Hamamatsu R3788 in Kombination mit dem Bandpassfilter verwendet. Vermessen wurden jeweils nur kleine Bereiche von etwa 0,02 nm Länge bei einer Wiederholfrequenz von 5 Hz. Jede Messung wurde insgesamt 10 mal wiederholt und anschließend ein Mittelwert gebildet. Die Arbeitsspannung des PMT betrug 1200 V. Ein Ausschnitt dieser Messungen zwischen 226,9085 nm und 226,9235 nm, der gut für den  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  Nachweis geeignet ist, wird in der Abbildung 5-17 gezeigt. Die graue Kurve ist eine Mittelung über die 10 Messungen, die schwarze Linie eine Mittelung der Resultierenden über 10 Punkte. Im Zentralbereich der Messung sind 4 unterscheidbare Maxima zu erkennen, die alle zu  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ -Übergängen von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  gehören, wie zuvor mit den REMPI Messungen festgestellt wurde. Die steilen Flanken an den Rändern der Messung sind die Ausläufer starker  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Übergänge. Eine weitere Messung im Bereich 227,0205 nm bis 227,0455 nm zeigt die Abbildung 5-18. In diesem Fall stellt die steile Flanke auf der linken Seite des Graphen einen Ausläufer eines  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Übergangs dar. Die restlichen Maxima repräsentieren Übergänge von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  und  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ . Im nächsten Abschnitt wird auf das Anfitten simulierter Spektren an die vermessenen Spektren eingegangen.

### 5.1.2.3 Simulation und Berechnung spektroskopischer Konstanten

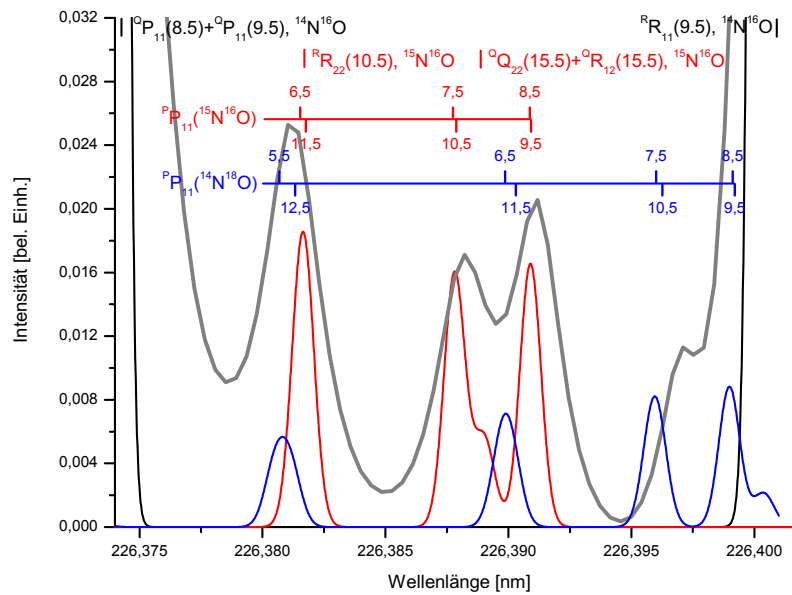
Mit Hilfe des Programms Pgopher [126] wurden die Spektren simuliert und anschließend an die vermessenen Spektren angefitet. Dies dient sowohl der Untermauerung, dass es sich bei den vermessenen Übergängen um NO handelt, als auch der Bestimmung und Verbesserung (bisher unbekannter) spektroskopischer Konstanten. Die Fits wurden jeweils isotopolog-spezifisch durchgeführt. Drei Bereiche, die insbesondere für den isotopenspezifischen Nachweis von Bedeutung sind, werden in den Abbildungen 5-19, 5-20 und 5-21 gezeigt. Die einzelnen Isotopologe sind farblich kodiert. Für eine genaue Simulation ist die Kenntnis spektroskopischer Konstanten nötig. Diese können größtenteils der Literatur entnommen werden. Für den  $A^2\Sigma$ -Zustand des



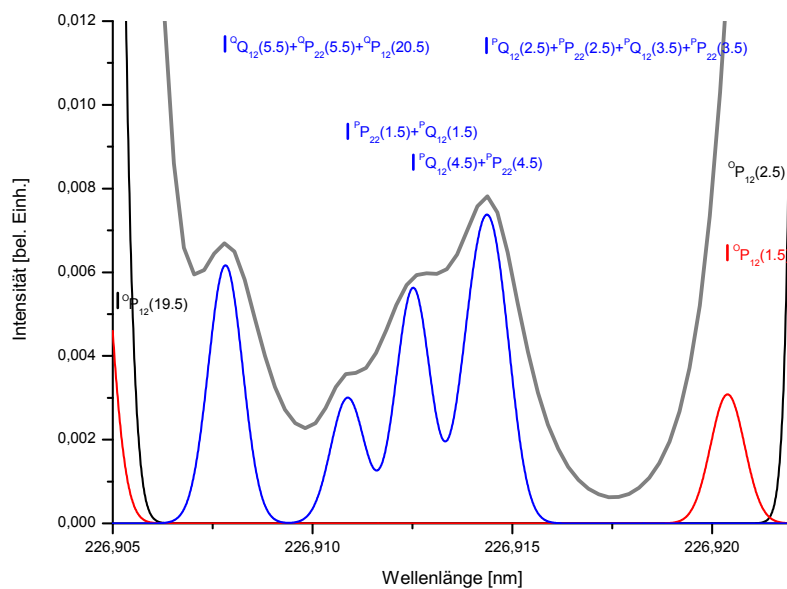
**Abb. 5-17:** LIF Messung im Bereich von 226,9085 nm bis 226,9235 nm. Die graue Kurve ist eine Mittelung über 10 Messungen, die schwarze Linie eine Mittelung der Resultierenden über 10 Punkte.



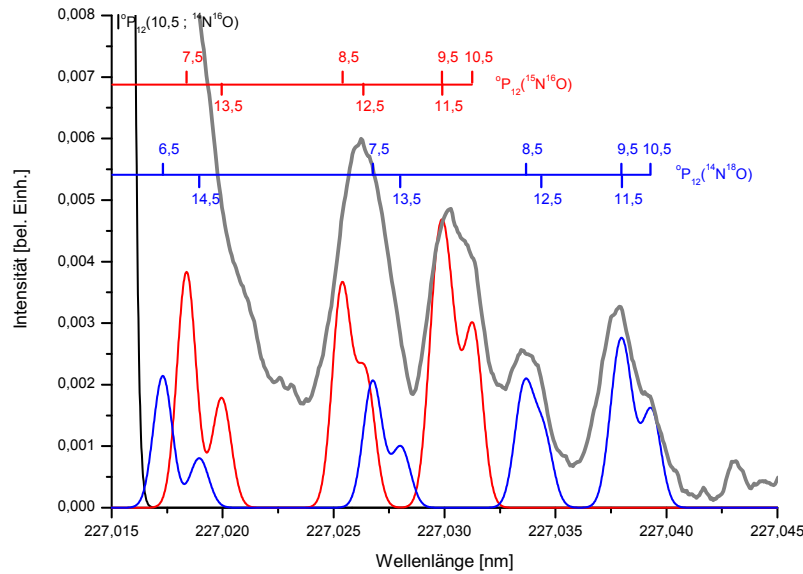
**Abb. 5-18:** LIF Messung im Bereich von 227,0205 nm bis 227,0455 nm. Die graue Kurve ist eine Mittelung über 10 Messungen, die schwarze Linie eine Mittelung der Resultierenden über 10 Punkte.



**Abb. 5-19:** Mittelung von 10 LIF-Messungen im Bereich von 226,374 nm bis 226,402 nm als graue Linie. Mit dem Programm Pgopher wurden Spektren simuliert.  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  in schwarz,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  in rot,  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  in blau.



**Abb. 5-20:** Mittelung von 10 LIF-Messungen im Bereich von 226,905 nm bis 226,922 nm als graue Linie. Mit dem Programm Pgopher wurden Spektren simuliert.  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  in schwarz,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  in rot,  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  in blau.



**Abb. 5-21:** Mittelung von 10 LIF-Messungen im Bereich von 227,015 nm bis 227,045 nm als graue Linie. Mit dem Programm Pgopher wurden Spektren simuliert.  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  in schwarz,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  in rot,  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  in blau.

$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  sind spektroskopische Konstanten entweder sehr ungenau oder überhaupt nicht vorhanden. Um diese über eine Simulation bestimmen zu können ist zunächst ein guter Schätzwert der gefragten Konstanten notwendig.

Für die Rotationskonstante  $B$  gilt prinzipiell

$$B = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot I \cdot c} \quad (5.15)$$

wobei  $h$  die Planck-Konstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und  $I$  das Trägheitsmoment des betrachteten Systems ist. Für Letzteres gilt:

$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2 = \frac{m_N \cdot m_O}{m_N + m_O} \cdot R^2 = \mu \cdot R^2 \quad (5.16)$$

Dabei ist  $m_i$  die Masse des Atoms  $i$  mit dem Abstand  $r_i$  vom Schwerpunktszentrum des Moleküls. Bezogen auf das zweiatomige NO kann auch mit der relativen Masse  $\mu$ , bestehend aus der Masse des Stickstoffatoms  $m_N$  und der Masse des Sauerstoffatoms  $m_O$ , und dem Gleichgewichtsabstand  $R$  der beiden Atome gerechnet werden. Betrachtet man nun zwei unterschiedliche Isotopologe mit den Rotationskonstanten  $B_1$  und  $B_2$  bzw. den Trägheitsmomenten  $I_1$  und  $I_2$ , so folgt aus Gleichung 5.15:

$$B_2 = \frac{I_1}{I_2} \cdot B_1 \quad (5.17)$$

Die relative Masse der Isotopologe  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  beträgt  $\mu_{1416} = 7,52729$  u bzw.  $\mu_{1418} = 7,93904$  u. Eine genaue Aussage über die unterschiedlichen R der Isotopologe ist nicht möglich. Daher wird der Gleichgewichtsabstand für alle Isotopologe vereinfacht als identisch angenommen. Das Einsetzen der entsprechenden Konstanten in Gleichung 5.17 liefert schließlich  $B_{1418} = 1,60810 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert wird als Startwert für die Simulationen bezüglich des  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  verwendet. Analog dazu werden die Zentrifugaldehnungskonstante  $D_{1418} = 5,363 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  und die Spin-Rotations-Kopplungskonstante  $\gamma_{1418} = -2,54 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  aus dem Verhältnis  $\mu_{1416}/\mu_{1418}$  bestimmt.

Die Tabelle 5-1 gibt die zur Simulation verwendeten Konstanten wieder, wie auch die über die Simulation ermittelten Konstanten. Dabei sind für das AX(0,0)-System die auswertbaren Übergänge für  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ , also solche, die ohne Interferenz mit anderen Isotopologen beobachtet werden können, von sehr geringer Anzahl. Für einen genauen Fit sollten aber möglichst viele Übergänge mit einbezogen werden, was sich direkt in der Güte der bestimmten Konstanten bemerkbar macht. Im Falle des AX(1,0)-Übergangs sind die Isotopologe auf der langwelligen Seite des Spektrums weiter voneinander getrennt, weshalb hier eine Simulation wesentlich bessere Ergebnisse liefert.

Da insbesondere für  $A^2\Sigma$  des  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  die Datenlage schlecht ist, wird auf dessen Bestimmung näher eingegangen. Zur Untersuchung wurde dabei die Mittelung aus Abbildung 5-20 verwendet. Die Ergebnisse eines Fits sind jeweils abhängig von den Startbedingungen, also den verwendeten Konstanten der Grundzustände, und der Anzahl an manuell festgesetzten Variablen. Eine Mittelung über mehrere Fits ergab schließlich für die Rotationskonstante  $B_{A^2\Sigma,1418} = 1,88471 \pm 0,00045$ . Bei diesen Simulationen konnten jeweils nur 4 Übergänge zugeordnet werden, was den relativ hohen Fehler erklärt.

### 5.1.3 Der AX(1,0)-Übergang

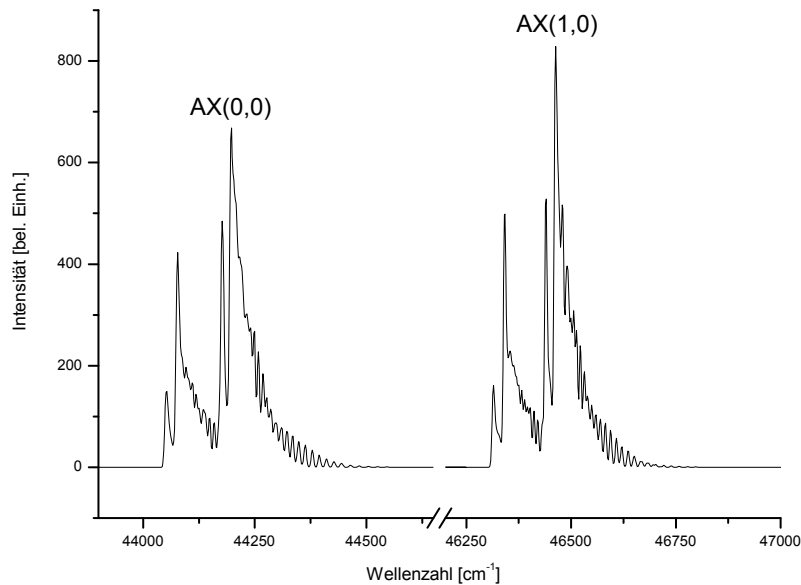
#### 5.1.3.1 Das $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ Isotopolog - Messung und Simulation

Mit Hilfe der LIF-Apparatur wurde der Übergang  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  untersucht und mit dem bisher verwendeten  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  verglichen. Dazu wurde der Farbstoff Coumarin 120 verwendet, welcher einen Wellenlängenbereich von 423 nm bis 462 nm abdeckt. Die anschließende Frequenzverdopplung erfolgte mit einem  $\beta$ -Barium-Borat Kristall Typ I. Prinzipiell ist zu erwarten, wie schon im Kapitel 3.1.5 diskutiert wurde, dass der AX(1,0) Übergang etwas intensiver sein sollte als der AX(0,0)-Übergang, wenn man nach den Übergangswahrscheinlichkeiten der Fluoreszenzübergänge geht. Hinzu kommen aber noch Faktoren wie die Effizienz des Anregungsfarbstoffes und damit verbunden die Energie des Anregungspulses, sowie das unterschiedliche Quenchverhalten der beiden Übergänge. Ein mit Pgopher bei einer Temperatur von 300 K und einer Halbwertsbreite von  $6 \text{ cm}^{-1}$  mit Gauss-Linienprofil simuliert



**Tab. 5-1:** Konstanten für die Simulation des  $\gamma(0,0)\text{-}NO$ -Übergangs in  $\text{cm}^{-1}$ . Referenzen: <sup>a</sup> [152], <sup>b</sup> [153], <sup>c</sup> [154], <sup>d</sup> diese Arbeit.

	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$			$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$			$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$		
	$X^2\Pi_{\Omega}(v''=0)$	$A^2\Sigma^+(v'=0)$	$X^2\Pi_{\Omega}(v''=0)$	$X^2\Pi_{\Omega}(v''=0)$	$A^2\Sigma^+(v'=0)$	$X^2\Pi_{\Omega}(v''=0)$	$X^2\Pi_{\Omega}(v''=0)$	$A^2\Sigma^+(v'=0)$	
T <sub>00</sub>	-	44140,809 <sup>a</sup>	-	-	44134,864 <sup>d</sup>	-	-	44132,860 <sup>d</sup>	
B	1,69607 <sup>a</sup>	1,98622 <sup>a</sup>	1,63616 <sup>b</sup>	1,63616 <sup>b</sup>	1,91603 <sup>b</sup>	1,60817 <sup>c</sup>	1,60817 <sup>c</sup>	1,88471 <sup>d</sup>	
A	123,136 <sup>a</sup>	-	123,141 <sup>b</sup>	123,141 <sup>b</sup>	-	123,14 <sup>c</sup>	123,14 <sup>c</sup>	-	
$\gamma \cdot 10^3$	-0,015 <sup>d</sup>	-2,680 <sup>a</sup>	-0,016 <sup>d</sup>	-0,016 <sup>d</sup>	-2,585 <sup>b</sup>	-	-	-2,54 <sup>d</sup>	
D · 10 <sup>6</sup>	5,472 <sup>a</sup>	5,656 <sup>a</sup>	5,092 <sup>b</sup>	5,092 <sup>b</sup>	5,172 <sup>b</sup>	4,924 <sup>c</sup>	4,924 <sup>c</sup>	5,362 <sup>d</sup>	
p · 10 <sup>2</sup>	1,170 <sup>a</sup>	-	1,127 <sup>b</sup>	1,127 <sup>b</sup>	-	1,108 <sup>c</sup>	1,108 <sup>c</sup>	-	
q · 10 <sup>4</sup>	1,028 <sup>a</sup>	-	0,8917 <sup>b</sup>	0,8917 <sup>b</sup>	-	0,8399 <sup>c</sup>	0,8399 <sup>c</sup>	-	
A <sub>D</sub> · 10 <sup>4</sup>	1,792 <sup>a</sup>	-	1,698 <sup>b</sup>	1,698 <sup>b</sup>	-	1,650 <sup>c</sup>	1,650 <sup>c</sup>	-	

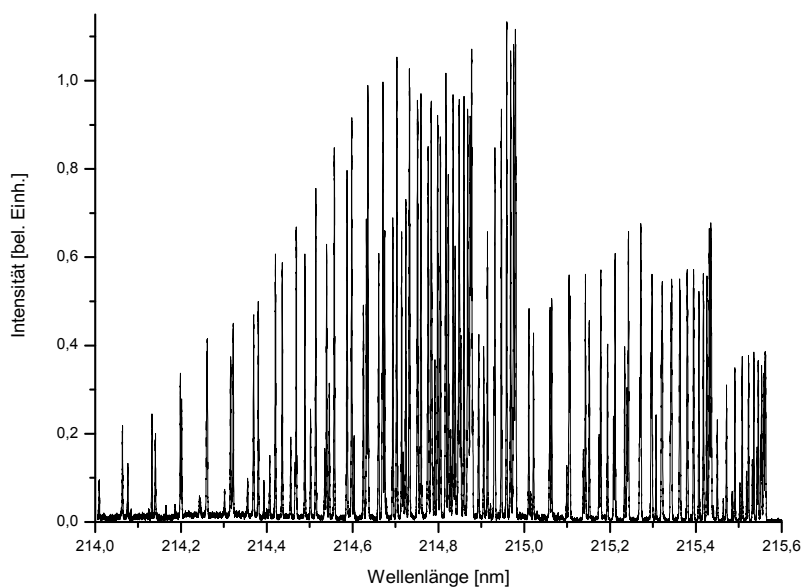


**Abb. 5-22:** Simulation der Übergänge  $AX(0,0)$  und  $AX(1,0)$  von  $NO$  zum Vergleich bei einer Temperatur von 300 K.

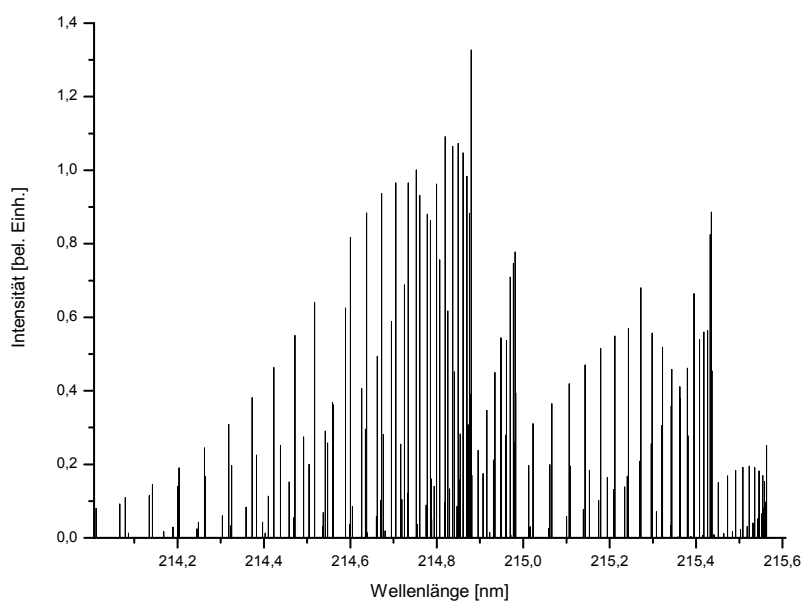
tes Spektrum von  $AX(0,0)$  und  $AX(1,0)$  ist in der Abbildung 5-22 dargestellt. Die Simulation beinhaltet nur  $^{14}N^{16}O$ . Der  $AX(1,0)$ -Übergang ist leicht intensiver.

Nach der Simulation der ungefähren Position des Übergangs  $AX(1,0)$  wurde in mehreren Schritten eine Messung im gesamten Bereich des Übergangs durchgeführt. Das gesamte Spektrum ist in der Abbildung 5-23 zu sehen. Es wurden jeweils Einzelmessungen einer Länge von 0,2 nm gemacht. Zwei aufeinander folgende Spektren überschneiden sich jeweils um 0,025 nm. Der Überschneidungsbereich wurde dazu verwendet, unterschiedliche Intensitäten der verschiedenen Messungen auszugleichen. Für jede Einzelmessung musste eine Kalibrierung des Verdopplungskristalls vorgenommen werden, dessen Verdopplungseffizienz vom Wellenlängenbereich abhängig ist. Da zudem der Kalibriervorgang, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, von Hand vorgenommen wird, kommt es zu einer leichten Variation der Intensität der verdoppelten Wellenlänge.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 5-24 die Simulation im selben Bereich, verschoben um einen Wert von 0,3562 nm. Bei der Verschiebung handelt es sich um einen festen Wert des Farbstofflaser in Abhängigkeit vom betrachteten Wellenlängenbereich, der durch eine ungenaue Kalibrierung des optischen Gitters hervorgerufen wird. Bei allen weiteren Betrachtungen, wie beispielsweise der Angabe des Bandenursprungs, wird diese Verschiebung mit eingerechnet. Für die Simulation wurden spektroskopische Konstanten aus der Literatur verwendet, die in der Tabelle 5-2 aufgelistet sind. Generell besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Bezüglich der Linienposition sind beide Abbildungen nahezu identisch, wie im Folgenden noch näher gezeigt wird. Allerdings entspricht die relative Bandenintensität zueinander



**Abb. 5-23:** Gemessenes  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Absorptionsspektrum (2,5 ppm NO in  $\text{N}_2$ ) des Übergangs  $AX(1,0)$  zwischen 214,0 nm und 215,6 nm bei  $T = 298\text{ K}$ .



**Abb. 5-24:** Mit dem Programm Pgopher simuliertes  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Absorptionsspektrum des Übergangs  $AX(1,0)$  zwischen 214,0 nm und 215,5 nm bei  $T = 298\text{ K}$ .

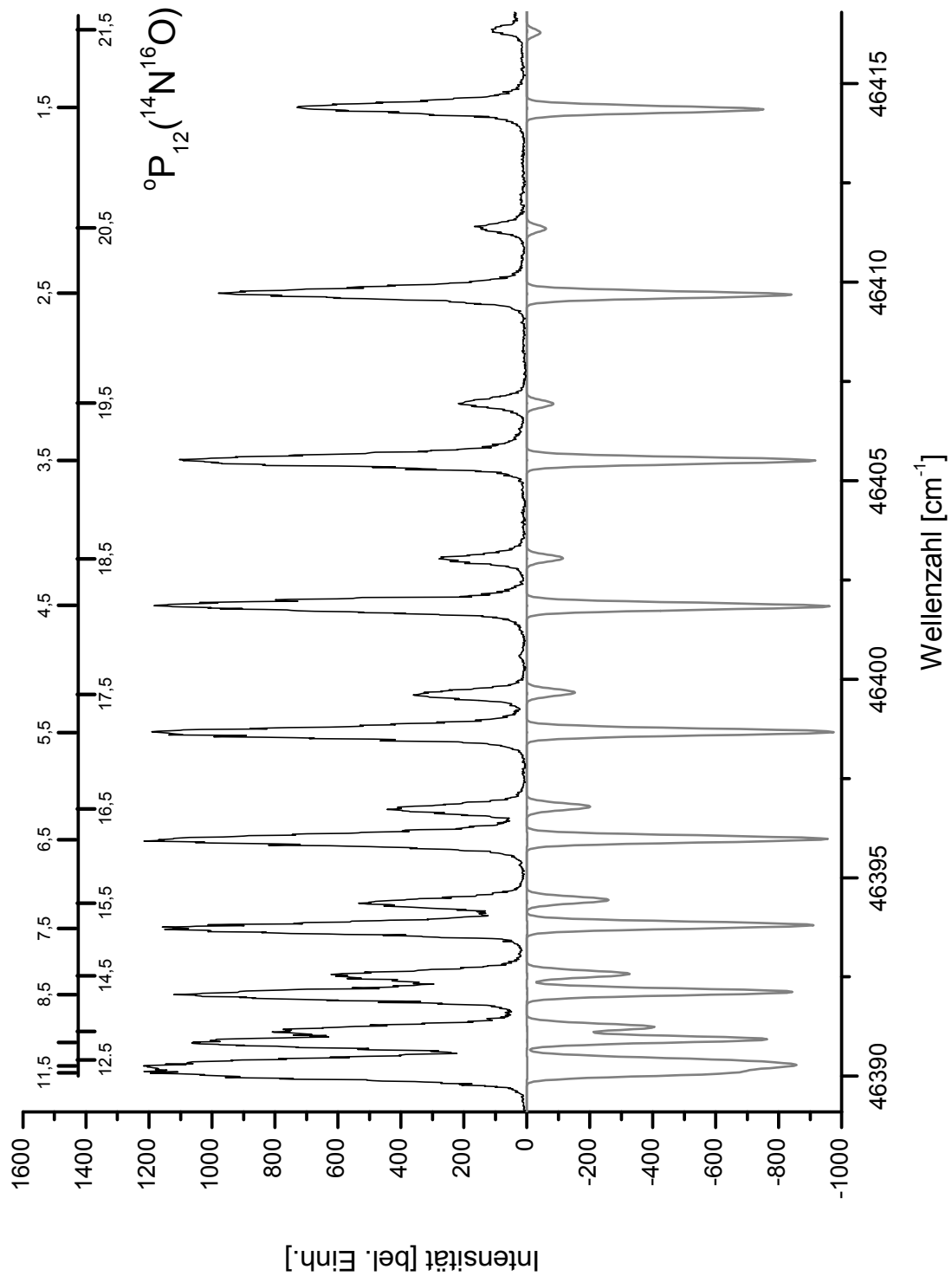
nicht ganz den von der Simulation erwarteten Intensitäten. Dieser Effekt lässt sich vermutlich auf eine Sättigung des Photomultipliers zurückführen. Für relativ intensive Übergänge wird ein maximaler Verstärkungswert erreicht. Noch stärkere Signale besitzen so maximal diesen Wert, wodurch intensive Banden gegenüber schwachen Banden weniger intensiv erscheinen.

Die Abbildung 5-25 zeigt einen Ausschnitt aus dem gesamten AX(1,0) Spektrum, der nur den  $^oP_{12}$ -Zweig darstellt. Der Ausschnitt wurde im Bereich von  $46389,1 \text{ cm}^{-1}$  bis  $46416,8 \text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet. Das gemessene Spektrum ist im positiven Bereich des Graphen dargestellt, die daran angefügte Simulation im negativen Abschnitt. Die in der Simulation ermittelten Daten sowie zum Vergleich einige Literaturdaten sind in der Tabelle 5-2 gezeigt. Prinzipiell ist die Bestimmung der Spin-Bahn Wechselwirkung  $\gamma_1$  in diesem Bereich nicht möglich, da für die gezeigten  $J \leq 21,5$  dieser Effekt kleiner als die Dopplerbreite der Übergänge ist und somit nicht aufgelöst werden kann [152]. Daher wurde für  $\gamma_1$  der Literaturwert  $\gamma_1 = 2,672 \cdot 10^{-3}$  verwendet [158] und während des Fits konstant gehalten. Für den elektronischen Grundzustand  $X^2\Pi$  wurden die Konstanten von *Danielak* et al. verwendet [152]. Bei Verwendung der  $X^2\Pi$ -Konstanten von *Klish* et al. [154] weichen die simulierten Werte nur minimal ab.

### 5.1.3.2 Die Isotopologe $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ des AX(1,0)-Systems

Verglichen mit dem Hauptisotopolog  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  ist die Vermessung der Spektren von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  aufgrund der relativ niedrigen Konzentrationen in natürlicher Umgebung wesentlich aufwendiger. Die Vermessung der Spektren unter natürlicher Isotopenverteilung hat 2 Gründe. Zum einen ist das Isotopolog  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  in aufkonzentrierter Form nicht käuflich zu erwerben. Zum anderen wird in dieser Arbeit generell nach Übergängen der Isotopologe gesucht, die nicht von anderen Übergängen gestört werden, um isotopenselektive Messungen zu ermöglichen. Dies ist am sinnvollsten unter Verwendung von Proben, die gemäß der natürlichen Isotopenverteilung zusammengesetzt sind.

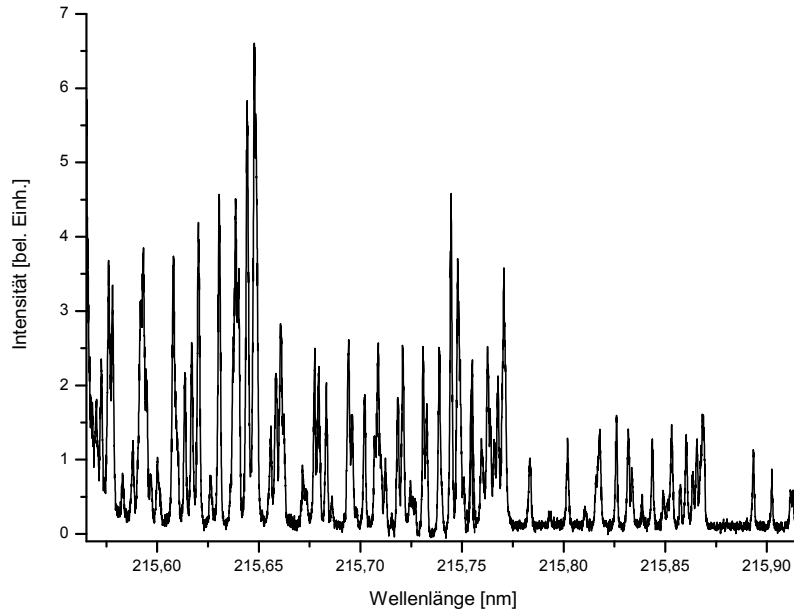
Prinzipiell ist das langwellige Ende des Spektrums gut geeignet für den isotopenselektiven Nachweis. Aufgrund des höheren Vibrationsniveaus  $v'=1$ , gegenüber dem bisher verwendeten  $v'=0$ , rücken die Spektren der einzelnen Isotopologe stärker auseinander. Zunächst wird das langwellige Ende des AX(1,0)-Übergangs näher betrachtet. Ein Spektrum im Bereich  $215,5652 \text{ nm}$  bis  $215,9162 \text{ nm}$  zeigt die Abbildung 5-26. Bei den erkennbaren Übergängen handelt es sich lediglich um Übergänge des  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ - und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ - Isotopologes, welche sehr schwach sind gegenüber  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Übergängen. Die steil ansteigende Flanke der Messung auf der linken Seite ist der Ausläufer eines intensiven  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  Übergangs, siehe dazu auch Abbildung 5-23. Zudem sind einige Übergänge des sehr schwachen  $B^2\Pi_\Omega(v'=1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=0)$  zu sehen, was aber in einem späteren Kapitel (5.1.4.) gesondert behandelt werden soll. Die Messung wurde mit 2,5 ppm NO in  $\text{N}_2$  bei einem Druck von 12 mbar durchgeführt. Die Spannung des PMT betrug 800



**Abb. 5-25:** Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von  $AX(1,0)$  des Isotopolog  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  im Bereich  $46389,1 \text{ cm}^{-1}$  bis  $46416,8 \text{ cm}^{-1}$  als negative Linie. Das gemessene Spektrum, an dem die Simulation angefitet wurde, ist mit positiven Werten dargestellt.

**Tab. 5-2:** Konstanten für die Simulation des  $\gamma(1,0)$ -NO-Übergangs in  $\text{cm}^{-1}$  (mit \* gekennzeichnet) und Vergleich mit der Literatur. Der in Klammern angegebene Wert beschreibt die Standardabweichung des jeweiligen Messwertes. Referenzen: <sup>a</sup>[152], <sup>b</sup>[155], <sup>c</sup>[154], <sup>d</sup>[156], <sup>e</sup>[157], <sup>f</sup>[153], <sup>g</sup> diese Arbeit.

	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O			<sup>15</sup> N <sup>16</sup> O			<sup>14</sup> N <sup>18</sup> O		
	X <sup>2</sup> Π <sub>Ω</sub> (v'' = 0)	A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> (v' = 1)	X <sup>2</sup> Π <sub>Ω</sub> (v'' = 1)	X <sup>2</sup> Π <sub>Ω</sub> (v'' = 0)	A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> (v' = 1)	X <sup>2</sup> Π <sub>Ω</sub> (v'' = 1)	X <sup>2</sup> Π <sub>Ω</sub> (v'' = 0)	A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> (v' = 1)	
T <sub>10</sub>	-	46480,9823 <sup>*g</sup>	-	-	46435,0780 <sup>*g</sup>	-	-	46413,4134 <sup>*g</sup>	
B	1,6960691(61) <sup>*a</sup>	46482,7387(3) <sup>a</sup>	-	-	46437,142(86) <sup>f</sup>	-	-	46413,970 <sup>e</sup>	
	1,6960691(61) <sup>*a</sup>	1,9674255 <sup>*g</sup>	1,6361595(5) <sup>*f</sup>	1,6361595(5) <sup>*f</sup>	1,8980521 <sup>*g</sup>	1,6081718 <sup>*c</sup>	1,6081718 <sup>*c</sup>	1,8658625 <sup>*g</sup>	
	1,696359(185) <sup>e</sup>	1,9674066(66) <sup>a</sup>	1,6361497 <sup>c</sup>	1,6361497 <sup>c</sup>	1,898165(16) <sup>f</sup>	1,608205 <sup>e</sup>	1,608205 <sup>e</sup>	1,865987 <sup>e</sup>	
A	1,69610009 <sup>c</sup>	-	1,635004(10) <sup>e</sup>	1,635004(10) <sup>e</sup>	1,895851(95) <sup>e</sup>	-	123,142291 <sup>*c</sup>	-	
	123,13582(39) <sup>*a</sup>	-	123,14107(3) <sup>*f</sup>	123,14107(3) <sup>*f</sup>	-	-	122,99354 <sup>e</sup>	-	
γ · 10 <sup>3</sup>	-2,6 <sup>*g</sup>	-2,672 <sup>*b</sup>	-2,6 <sup>*g</sup>	-2,6 <sup>*g</sup>	-2,585 <sup>*f</sup>	-2,6 <sup>*g</sup>	-	-2,554 <sup>*g</sup>	
D · 10 <sup>6</sup>	5,4722(62) <sup>*a</sup>	5,5010 <sup>*g</sup>	5,0918(5) <sup>*f</sup>	5,0918(5) <sup>*f</sup>	5,19642 <sup>*g</sup>	4,92367 <sup>*c</sup>	4,92367 <sup>*c</sup>	6,5752 <sup>*g</sup>	
	5,47375 <sup>c</sup>	5,6731(73) <sup>a</sup>	5,09402 <sup>c</sup>	5,09402 <sup>c</sup>	5,5(28) <sup>f</sup>	9,160 <sup>e</sup>	9,160 <sup>e</sup>	9,751 <sup>e</sup>	
p · 10 <sup>2</sup>	1,1700(93) <sup>*a</sup>	-	1,1271(3) <sup>*f</sup>	1,1271(3) <sup>*f</sup>	5,488(2800) <sup>e</sup>	-	1,1108123 <sup>*c</sup>	-	
	1,168945 <sup>c</sup>	-	1,1273 <sup>c</sup>	1,1273 <sup>c</sup>	-	-	-1,5303(10) <sup>e</sup>	-	
q · 10 <sup>4</sup>	1,028(15) <sup>*a</sup>	-	0,8917(10) <sup>*f</sup>	0,8917(10) <sup>*f</sup>	-	-	0,839914 <sup>*c</sup>	-	
	0,935422 <sup>c</sup>	-	0,88109 <sup>c</sup>	0,88109 <sup>c</sup>	-	-	-1,579(90) <sup>e</sup>	-	
A <sub>D</sub> · 10 <sup>4</sup>	1,792(13) <sup>*a</sup>	-	1,6979(9) <sup>*f</sup>	1,6979(9) <sup>*f</sup>	-	-	1,6495 <sup>*c</sup>	-	
	2,3795 <sup>c</sup>	-	1,7055 <sup>c</sup>	1,7055 <sup>c</sup>	-	-	-	-	



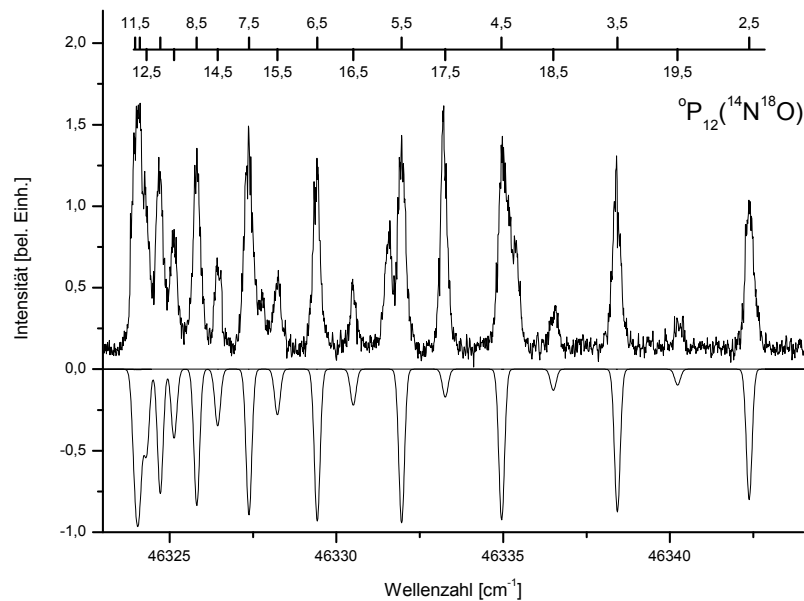
**Abb. 5-26:** Absorptionsspektrum von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  im Bereich zwischen 215,5652 nm bis 215,9162 nm.

V, wobei der Langpassfilter verwendet wurde. Der Boxcar wurde mit  $t_D=59$  ns und  $t_G=350$  ns betrieben. Der dargestellte Bereich ist aus 2 Einzelmessungen zusammengesetzt.

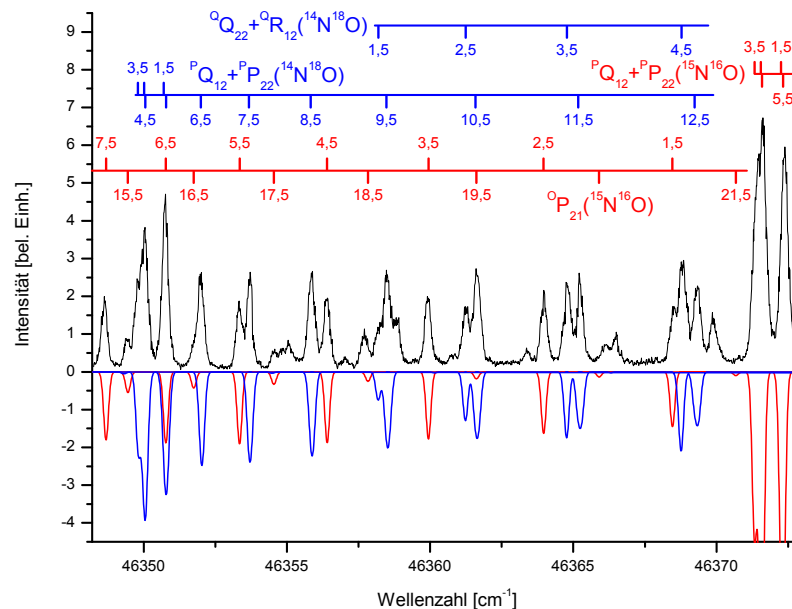
Jeweils einen Ausschnitt aus Abbildung 5-26 mitsamt einer Simulation für die Übergänge von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  zeigen die Abbildungen 5-27, 5-28 und 5-29. Alle Übergänge, die nicht mit einem der beiden Isotopologe übereinstimmen, haben ihren Ursprung im  $B^2\Pi_\Omega(v'=1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v''=0)$ -System. Diese werden in Kapitel 5.1.4. ausführlich behandelt. Die für die Simulationen verwendeten Konstanten, bzw. die über die Simulation bestimmten Konstanten sind in der Tabelle 5-2 aufgeführt. Der Wert für  $\gamma$  des angeregten A-Zustands wurde bei allen Simulationen der Literatur entnommen und konstant gehalten. Ebenso wurden die Konstanten des Grundzustandes  $X^2\Pi$  während des Fits konstant gehalten. Die relative Stärke von Übergängen der Isotopologe entsprechen der natürlichen Isotopenverteilung, wie sie in Tabelle 2-3 angegeben wurden. Die Bandenköpfe der Übergänge AX(0,0) und AX(1,0) aller untersuchter Isotopologe sind in der Tabelle 5-3 mit Werten von WANG et al. sowie DANIELAK et al. verglichen worden, soweit dies möglich war [152, 159].

#### 5.1.4 Der BX(1,0)-Übergang

Eine theoretische Betrachtung des BX-Systems wurde bereits in Kapitel 3.1.6 behandelt. Generell sind die  $\beta$ -Banden, welche den untersten Dublett-Valenz-Zustand von NO darstellen, relativ schwer zu beobachten. Niedrige Vibrationsniveaus besitzen geringe Franck-Condon Faktoren



**Abb. 5-27:** LIF Spektrum der NO Isotopologe des AX(1,0)-Übergangs im Bereich von  $46323\text{ cm}^{-1}$  bis  $46344\text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen.

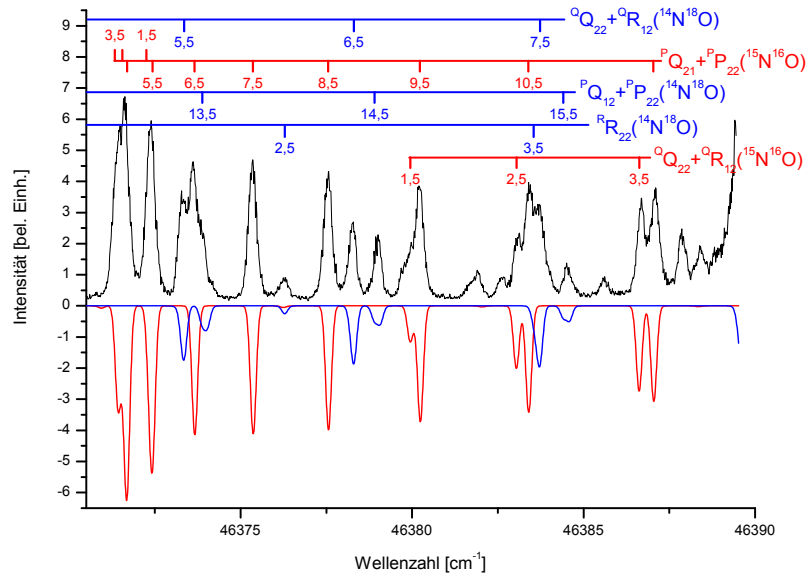


**Abb. 5-28:** LIF Spektrum der NO Isotopologe des AX(1,0)-Übergangs im Bereich von  $46348,2\text{ cm}^{-1}$  bis  $46373,0\text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen. Die Intensitäten der Simulation entsprechen der natürlichen Isotopenverteilung.



**Tab. 5-3:** Die über Vergleich von gemessenen Spektren und Simulation bestimmten Bandenköpfe von  $AX(1,0)$  und  $AX(0,0)$  in  $\text{cm}^{-1}$ . Referenz: <sup>a</sup>[159], <sup>b</sup>[152].

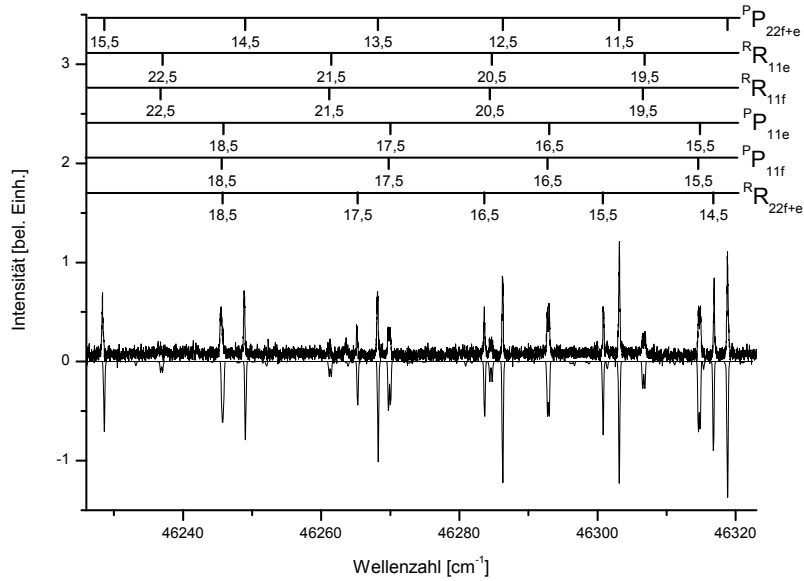
AX(v',v'')	Zweig	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$
(1,0)	$^{\text{O}}P_{12}$	46389,98	46345,24	46324,12
		46394,1 <sup>a</sup>	46347,6 <sup>a</sup>	46329,3 <sup>a</sup>
		46391,73 <sup>b</sup>		
	$^{\text{P}}P_{22}/^{\text{P}}Q_{12}$	46417,22	46371,41	46349,79
		46420,3 <sup>a</sup>	46370,9 <sup>a</sup>	46354,9 <sup>a</sup>
		46418,98 <sup>b</sup>		
	$^{\text{Q}}Q_{22}/^{\text{Q}}R_{12}$	46426,06	46379,92	46358,16
		$^{\text{R}}R_{22}$ 46437,87	46391,31	46369,38
		$^{\text{P}}P_{11}$ 46515,32	46470,30	46449,13
	$^{\text{Q}}P_{21}/^{\text{Q}}Q_{11}$	46520,3 <sup>a</sup>	46470,7 <sup>a</sup>	46453,9 <sup>a</sup>
		46516,95 <sup>b</sup>		
		46537,57	46491,84	46470,22
	$^{\text{R}}Q_{21}/^{\text{R}}R_{11}$	46541,0 <sup>a</sup>	46488,4 <sup>a</sup>	46470,6 <sup>a</sup>
		46539,36 <sup>b</sup>		
		46543,10	46497,18	46475,46
	$^{\text{S}}R_{21}$	46557,74	46504,76	46482,94
(0,0)	$^{\text{O}}P_{12}$	44049,99	44046,79	44045,28
		44051,7 <sup>a</sup>	44047,5 <sup>a</sup>	44049,6 <sup>a</sup>
		44051,69 <sup>b</sup>		
	$^{\text{P}}P_{22}/^{\text{P}}Q_{12}$	44075,59	44071,41	44069,44
		44076,4 <sup>a</sup>	44071,2 <sup>a</sup>	44072,8 <sup>a</sup>
		44077,25 <sup>b</sup>		
	$^{\text{Q}}Q_{22}/^{\text{Q}}R_{12}$	44084,32	44079,81	44077,70
		$^{\text{R}}R_{22}$ 44096,24	44091,32	44089,00
		$^{\text{P}}P_{11}$ 44174,81	44171,39	44169,78
	$^{\text{Q}}P_{21}/^{\text{Q}}Q_{11}$	44174,2 <sup>a</sup>	44172,1 <sup>a</sup>	44171,1 <sup>a</sup>
		44176,48 <sup>b</sup>		
		44195,83	44191,73	44189,81
	$^{\text{R}}Q_{21}/^{\text{R}}R_{11}$	44194,4 <sup>a</sup>	44193,0 <sup>a</sup>	44187,9 <sup>a</sup>
		44197,51 <sup>b</sup>		
		44201,29	44197,00	44194,99
	$^{\text{S}}R_{21}$	44209,22	44204,66	44202,51



**Abb. 5-29:** LIF Spektrum der NO Isotopologe des AX(1,0)-Übergangs im Bereich von  $46370,5 \text{ cm}^{-1}$  bis  $46390,0 \text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine P-gopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen. Die Intensitäten der Simulation entsprechen der natürlichen Isotopenverteilung.

bezüglich eines Übergangs aus dem Vibrationsgrundniveau von  $X^2\Pi_{\Omega}$ , da die Potenzialkurven stark versetzt sind (siehe hierzu auch Abbildung 3-2). Für höhere Vibrationsniveaus hingegen befinden sich die Übergänge bei schlecht zugänglichen Wellenlängen, was eine Untersuchung mit LIF schwierig macht. Als weiteres Problem tritt eine Überschneidung mit der vergleichsweise intensiven  $\gamma$ -Banden auf, was insbesondere für BX(1,0) mit AX(1,0) gilt. NO-BX(1,0) tritt unter anderem bei Rekombinationsprozessen von N und O, sowie bei der Photodissoziation von  $\text{NO}_2$  auf, weswegen hier oft Untersuchungen in Emission stattfinden. Da NO auch als Spurengas in der Atmosphäre vorkommt, ist das genaue Verständnis des  $\beta$ -Systems extrem wichtig zum Verständnis des Energiehaushaltes der Atmosphäre.

Erste detaillierte Untersuchungen des BX(1,6), BX(1,11) und BX(1,13) wurden von JENKINS et al. durchgeführt [160]. Absorptionsspektren von BX(5,0) bis BX(24,0) wurden von LAGERQVIST und MIESCHER untersucht, wobei auch erste spektroskopische Konstanten der einzelnen Isotopologe ermittelt wurden [161–163]. HUBER berechnete in einer Arbeit die  $\lambda$ -type doubling Konstante von  $B(v'=0)$  [164]. CALLEAR et al. untersuchten die Systeme BX(0,0), BX(2,0) und BX(3,0) [165], wobei Extrapolationen bezüglich BX(1,0) möglich sind. Den gesamten Bereich BX(0-4,0) untersuchten HASSON und NICHOLLS [166], wobei sich die Analyse des BX(1,0) nur auf einen Übergang bezog. Einige spektroskopische Konstanten lieferten LUQUE und CROSLLEY [167], sowie weitere Arbeiten [143, 168–170]. Theoretische Untersuchungen existieren ebenso [171–173]. Das Quenchen der  $\beta$ -Bande wurde ebenfalls in einigen Arbeiten untersucht [174–177].



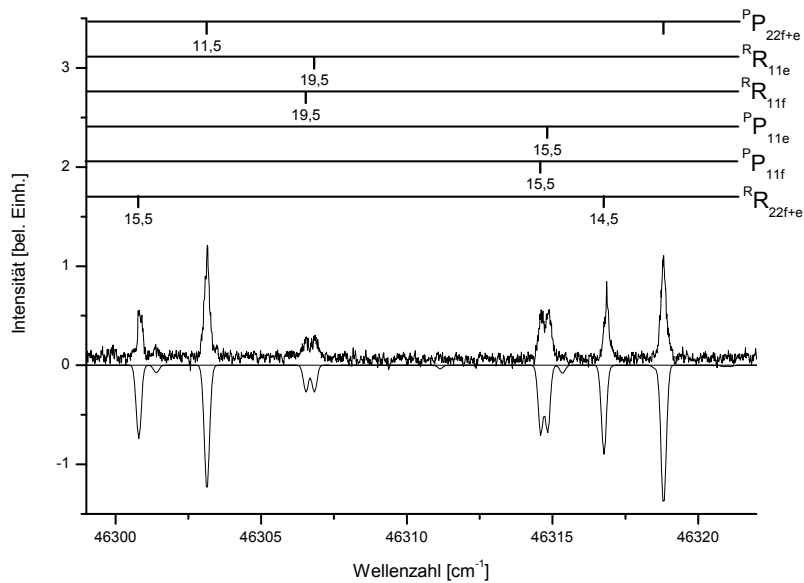
**Abb. 5-30:** LIF Spektrum von  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  des  $\text{BX}(1,0)$ -Übergangs im Bereich von  $46226\text{ cm}^{-1}$  bis  $46323\text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgoopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen.

(1+1)-REMPI Untersuchungen wurden von ZACHARIAS ET. AL. durchgeführt [178]. Trotz dieser Vielzahl von Untersuchungen ist der  $\text{BX}(1,0)$ -Übergang nur unzureichend untersucht. Im Folgenden sollen daher die mit Hilfe von LIF aufgezeichneten Spektren, sowie die daran angefügten Simulationen vorgestellt werden. Soweit dies möglich ist, werden spektroskopische Konstanten des  $B^2\Pi_\Omega(v' = 1)$  gegeben.

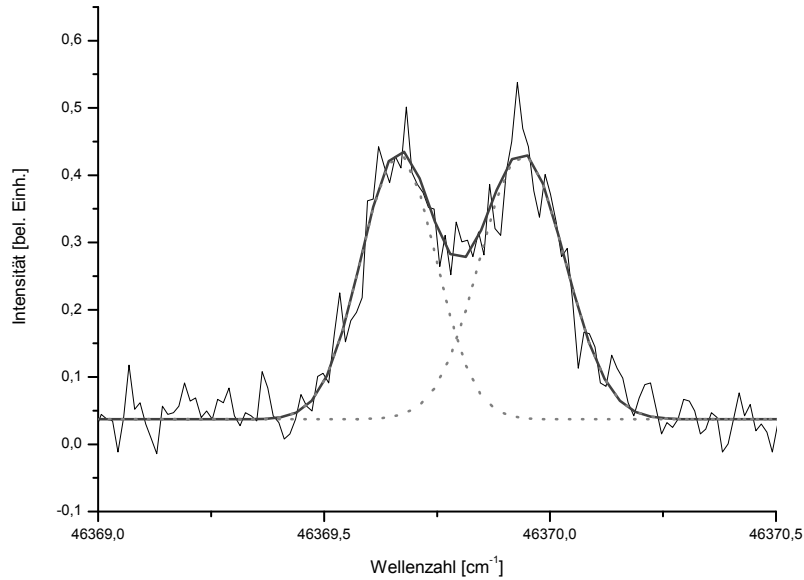
Die Messung wurde mit 2,5 ppm NO in  $\text{N}_2$  bei einem Druck von 12 mbar durchgeführt. Die Spannung des PMT betrug 800 V, wobei der Langpassfilter verwendet wurde. Der Boxcar wurde mit  $t_D=59\text{ ns}$  und  $t_G=350\text{ ns}$  betrieben. Wie eingangs schon besprochen, findet eine Überschneidung des  $\text{BX}(1,0)$ - und des  $\text{AX}(1,0)$ -Systems statt. Ein Bereich, in dem  $\text{BX}(1,0)$  ohne Interferenz aufgezeichnet werden kann, befindet sich im Anschluss zum Ende der  $\text{AX}(1,0)$  Isotopolog-Spektren von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ , die in Kapitel 5.1.3.2 behandelt wurden. Ein Teil dieses Bereichs zwischen  $46226\text{ cm}^{-1}$  und  $46323\text{ cm}^{-1}$  ist in der Abbildung 5-30 gezeigt. Im negativen Bereich des Graphen ist die durchgeführte Simulation mit Pgoopher abgebildet, die verwendeten bzw. angefügten Konstanten sind der Tabelle 5-4 zu entnehmen. Es können deutlich die 4 zu erwartenden Hauptzweige  $^R R_{11e+f}$ ,  $^R R_{22e+f}$ ,  $^P P_{11e+f}$  und  $^P P_{22e+f}$  erkannt werden. Ein Ausschnitt aus Abbildung 5-30 zeigt die Abbildung 5-31. Wie theoretisch zu erwarten ist, kann die Aufspaltung von  $^R R_{22e}/^R R_{22f}$  bzw.  $^P P_{22e}/^P P_{22f}$  des  $^2\Pi_{1,5}$ - $^2\Pi_{1,5}$  Subsystems nicht aufgelöst werden. Bei den Übergängen von  $^R R_{11e}/^R R_{11f}$  bzw.  $^P P_{11e}/^P P_{11f}$  des  $^2\Pi_{0,5}$ - $^2\Pi_{0,5}$  Subsystems ist die Aufspaltung hingegen deutlich erkennbar. Zur Abschätzung einer  $\lambda$ -type

**Tab. 5-4:** Konstanten für die Simulation des  $\beta(1,0)$ -NO-Übergangs in  $\text{cm}^{-1}$  (mit \* gekennzeichnet) und Vergleich mit der Literatur. Der in Klammern angegebene Wert beschreibt die Standardabweichung des jeweiligen Messwertes. Referenzen: <sup>a</sup>[152], <sup>b</sup>[179], <sup>c</sup>[167], <sup>d</sup>[168], <sup>e</sup>[161], <sup>f</sup>extrapoliert von [165], <sup>g</sup>[169], <sup>h</sup> Wert für  $B^2\Pi_{\Omega}(v'=0)$  [164], <sup>i</sup>[180], <sup>j</sup> diese Arbeit.

	$X^2\Pi_{\Omega}(v''=0)$	$B^2\Pi_{\Omega}(v'=1)$
$T_{10}$	-	46457,26904* <sup>j</sup> 46458,7 <sup>c</sup> 46459,77 <sup>d</sup>
B	1,6960691(61)* <sup>a</sup>	1,1037477* <sup>j</sup> 1,105 <sup>e</sup> 1,103 <sup>f</sup> 1,10493 <sup>i</sup>
A	123,13582(39)* <sup>a</sup>	32,92092* <sup>j</sup> 33,28 <sup>i</sup> 31 <sup>g</sup>
$\gamma \cdot 10^3$	-2,6* <sup>j</sup>	-25,754* <sup>j</sup>
$D \cdot 10^6$	5,4722(62)* <sup>a</sup>	3,7261136* <sup>j</sup> 4,2 <sup>i</sup>
$p \cdot 10^2$	1,1700(93)* <sup>a</sup>	-0,242(274)* <sup>j</sup> -0,64 <sup>h</sup>
$q \cdot 10^4$	1,028(15)* <sup>a</sup>	1,496* <sup>j</sup>
$A_D \cdot 10^4$	1,792(13)* <sup>a</sup>	0,798* <sup>j</sup>



**Abb. 5-31:** LIF Spektrum von  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  des  $BX(1,0)$ -Übergangs im Bereich von 46299  $\text{cm}^{-1}$  bis 46322  $\text{cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen.

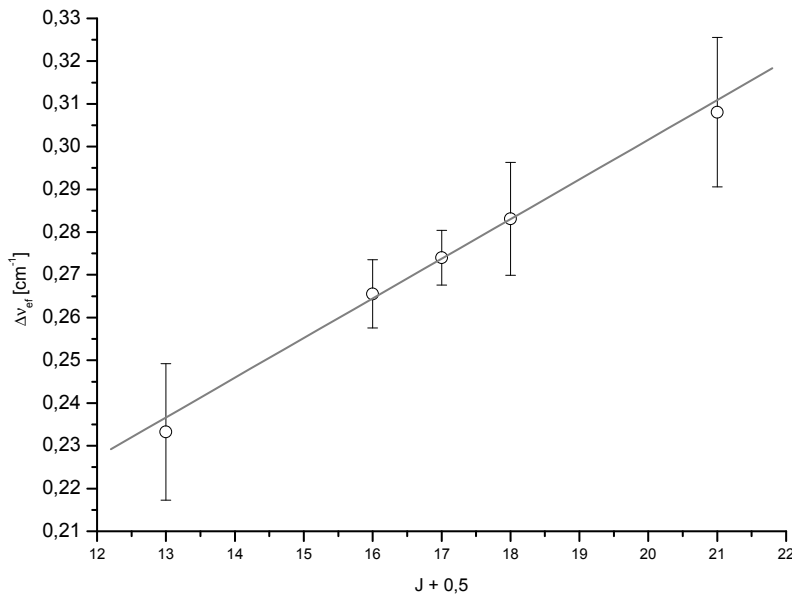


**Abb. 5-32:** LIF Spektrum von  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  des  $\text{BX}(1,0)$ -Übergangs im Bereich von  $46369,0 \text{ cm}^{-1}$  bis  $46370,5 \text{ cm}^{-1}$  in grau. Die schwarze Linie ist ein Fit von zwei Gauss-Kurven an die beiden durch  $\lambda$ -type doubling getrennten Übergänge zur Ermittlung des Abstandes beider Maxima.

doubling Konstanten  $p$ , die zur Simulation des Spektrums mit Hilfe von Pgopher verwendet wurde, wird wie folgt vorgegangen [164]. Ein über Messungen bestimmtes  $p$  setzt sich immer aus der Summe der Aufspaltung im Grundniveau und im angeregten Niveau zusammen, wobei  $p$  positiv oder negativ sein kann. Zudem sollte für den Grenzfall des reinen Hundschen Falls (a) die Aufspaltung in die Niveaus  $e$  und  $f$  linear mit  $J$  steigen, so dass gilt:

$$\sum \Delta\nu_{ef} = \sum (E_f - E_e) = p \cdot (J + 0,5) \quad (5.18)$$

Für den hier betrachteten  $\text{BX}(1,0)$  Übergang sind nur wenige geeignete Übergänge auswertbar. Zur Bestimmung der exakten Linienpositionen wurden jeweils Gauss-Kurven an die Übergänge angefitet, was exemplarisch in der Abbildung 5-32 für  $^P P_{11e+f}(15,5)$  dargestellt ist. Neben der Messung sind in grau die einzelnen Gauss-Kurven für den jeweiligen Übergang und in schwarz die Resultierende eingezeichnet. Insgesamt sind 5 solcher Paare auswertbar. Die Auftragung der  $\Delta\nu_{ef}$  gegen  $(J+0,5)$  ist in der Abbildung 5-33 gezeigt. Die angefitete Gerade besitzt eine Steigung von  $0,00928 \pm 0,00274 \text{ cm}^{-1}$ , was laut Gleichung 5.18 der Summe der  $\lambda$ -type doubling Konstanten vom Grundzustand  $X^2\Pi$  und vom angeregten Zustand  $B^2\Pi$  entspricht. In der Literatur wird  $p_{X^2\Pi,^{14}\text{N}^{16}\text{O}} = (1,1700 \pm 0,0093) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  angegeben [152], woraus gefolgert werden kann, dass  $p_{B^2\Pi,^{14}\text{N}^{16}\text{O}} = (-0,242 \pm 0,274) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  gilt. Dieser Wert wurde schließlich für die Simulationen und zur Bestimmung weiterer Konstanten verwendet. Der relativ große Fehler,



**Abb. 5-33:** Auftragung von  $\Delta\nu_{ef}$  gegen  $(J+0,5)$  zur Ermittlung der  $\lambda$ -type doubling Konstanten  $p$ . Eine detaillierte Beschreibung wird im Text gegeben.

bedingt durch die geringe Intensität des ausgewerteten Übergangs und das damit verbundene hohe Grundrauschen sowie die Überschneidung mit AX(1,0), erschwert aber eine genaue Angabe. Abschließend werden in der Tabelle 5-5 die durch Vergleich von gemessenen mit simulierten Spektren ermittelten Bandenköpfe des BX(1,0)-Übergangs aufgelistet.

### 5.1.5 Nachweisgrenze der einzelnen Isotopologe und Vergleich von AX(0,0) und AX(1,0)

Ein entscheidender Faktor bei der Bewertung einer Nachweismethode ist die Nachweisgrenze. Diese soll in diesem Abschnitt für alle drei Isotopologe angegeben werden. Die generelle

**Tab. 5-5:** Die über Vergleich von gemessenen Spektren und Simulation bestimmten Bandenköpfe von  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  BX(1,0) in  $\text{cm}^{-1}$ . Aufgrund der Nähe zueinander sind die e- und f-Zweige jeweils zusammengefasst worden.

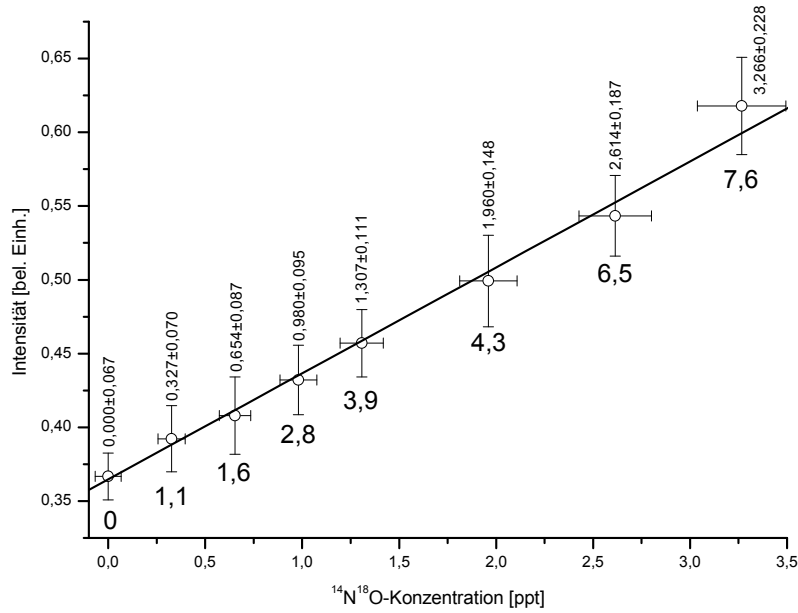
Zweig	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	Zweig	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$
$^O P_{12}$	46376,32	$^P P_{11}$	46496,19
$^P Q_{12}$	46379,51	$^Q Q_{11}$	46501,22
$^Q R_{12}$	46384,82	$^R R_{11}$	46504,71
$^P P_{22}$	46401,84	$^Q P_{21}$	46521,97
$^Q Q_{22}$	46410,43	$^R Q_{21}$	46530,32
$^R R_{22}$	46416,15	$^S R_{21}$	46536,04

Vorgehensweise ist dabei, dass ein selektiver Übergang kontinuierlich gepumpt wird, und die zeitlich verzögert ausgesendete Fluoreszenz detektiert wird. Während dieser Messung wird die NO-Probe sukzessive herunterverdünnt. Dies geschieht so lange, bis das Signal im Untergrundrauschen verschwindet. Als Gütemaß wird dazu das Signal-zu-Rausch (S/N) Verhältnis herangezogen. Dabei ist es üblich, ein S/N-Verhältnis von 2 als Nachweisgrenze anzusehen. Zudem zeigen die vorgestellten Messungen die Linearität des Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit von der NO-Konzentration im jeweils betrachteten Konzentrationsbereich.

Für die möglichst exakte Berechnung einer absoluten Konzentration ist es notwendig, alle in die Messung mit einfließenden Fehler zu bewerten. Hierzu gehören insbesondere das Rauschen des Signals bei kontinuierlicher Messung, die Unsicherheit der genauen Konzentration der NO-Referenzmischung sowie der Fehler der zur Probenaufgabe verwendeten Gasflussregler. Diese Faktoren führen zu fehlerbehafteten Messpunkten, die auf beiden Koordinatenachsen einen Fehler besitzen.

Generell besteht eine technische Schwierigkeit bei der Bestimmung der Nachweisgrenze für  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ . Aufgrund der Pumpenleistung kann bei maximal geöffnetem Bypass ein Ar Fluss von ca. 1700 sccm/min erreicht werden, wenn der Druck in der Messzelle 12 mbar betragen soll. Arbeitet der erste Gasflussregler also bei 1700 sccm/min und der Zweite, welcher für die Addition der NO-Probegasmischung zuständig ist, bei seinem Minimalwert von 0,1 sccm/min, so kann minimal eine  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration von 147 ppt erreicht werden. Berücksichtigt man noch die natürliche Isotopenverteilung, so beträgt der Minimalwert 146 ppt. LAUENSTEIN extrapolierte dann, unter der Annahme eines linearen Verlaufs von NO-Konzentration und S/N-Verhältnis, die Nachweisgrenze bei einem S/N-Verhältnis von 2 zu  $3,7 \pm 0,33$  ppt. Eine direkte Messung der Detektionsgrenze für  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  ist nur über einen Umweg möglich. Es kann zunächst die  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  Konzentration in der Umgebungsluft mittels der Standardadditionsmethode ermittelt werden (siehe Kapitel 5.1.6.). Diese liegt im Bereich von 1 ppb bis 10 ppb. Anschließend wird statt der 2,5 ppm NO in  $\text{N}_2$  Probegasmischung die Laborluft weiter herunterverdünnt und somit auch Konzentrationen unter 146 ppt erreicht. Allerdings kann so keine absolut sichere Angabe der NO-Konzentration gemacht werden, da die Laborluftkonzentration mit der Zeit variiert. Dies liegt unter andern an ausgeatmetem NO der im Labor befindlichen Personen während der Messung, zum anderen am schwankenden NO-Gehalt aufgrund abgasbedingter Variationen.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wird im Folgenden die Nachweisgrenze für die Isotopologe  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  und  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  bestimmt. Diese liegen aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung in sehr viel geringeren Konzentrationen vor, wie das für  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  der Fall ist. Die Abbildung 5-34 zeigt die Verdünnungsreihe von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ . Das PMT-Signal wurde direkt von einem digitalen Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Der PMT wurde mit einer Spannung von 800 V betrieben, der Druck in der Messkammer betrug 12 mbar. Zur Anregung von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  wurde eine Linie des AX(0,0)-Systems bei 226,9145 nm verwendet ( $^P Q_{12}(2, 5) + ^P P_{22}(2, 5) + ^P Q_{12}(3, 5) + ^P P_{22}(3, 5)$ ).



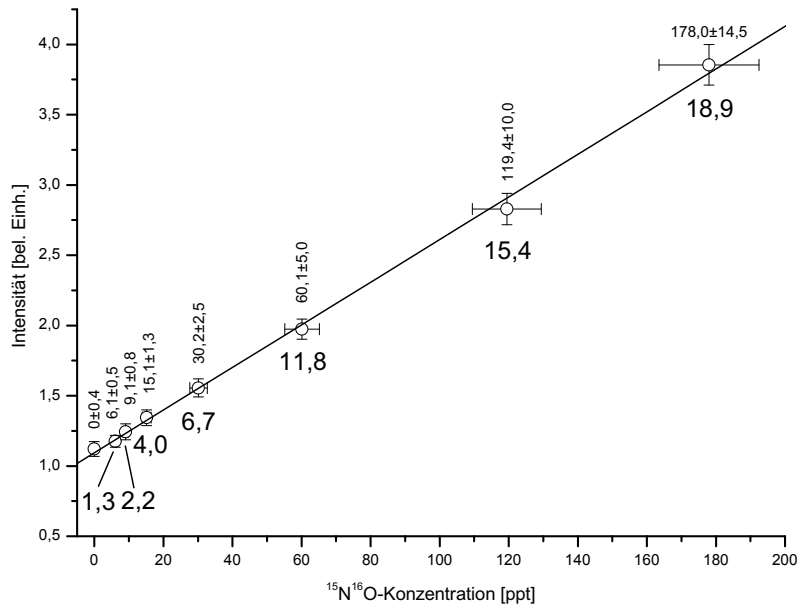
**Abb. 5-34:** Verdünnungsreihe für  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  unter Verwendung des  $\text{AX}(0,0)$ -Übergangs. Über dem jeweiligen Messpunkt ist die ermittelte Konzentration mit Fehler angegeben, unter dem Messpunkt das  $S/N$ -Verhältnis. Der Wert für 0 ppt entspricht der Messung von reinem Argon.

Der sphärische Spiegel und der Langpassfilter kamen zum Einsatz. Die Verdünnung erfolgte mit Hilfe zweier Gasflussregler, wie im experimentellen Aufbau in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Regler 1 wurde konstant mit  $1668 \pm 50$  sccm/min Ar (4.8, Westfalen AG) betrieben. Der angegebene Fluss beinhaltet bereits einen Korrekturfaktor für die Benutzung von Ar sowie eine entsprechende Temperaturkorrektur, da die Kalibrierung der Gasflussregler vom Hersteller mit Stickstoff durchgeführt wurde. Die Korrekturen sind dem Handbuch zu entnehmen [181]. Der Fehler entspricht, wie vom Hersteller angegeben, 1% des Maximalflusses 5000 sccm/min. Regler 2 führte die  $2,500 \pm 0,125$  ppm NO in  $\text{N}_2$  Probegas Mischung hinzu mit Flüssen zwischen 1 und 0,1 sccm/min. Der Fehler für diesen Regler setzt sich zusammen aus 0,2 % des Maximalwertes (10 sccm/min) zuzüglich 0,5 % des jeweiligen Messwertes. Bei der Berechnung der  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Konzentration wurde davon ausgegangen, dass die Isotopolog-Verteilung im Probegas der natürlichen Isotopenverteilung entspricht. Die Konzentration lässt sich demnach über Gleichung 5.19 berechnen.

$$c = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \cdot c_{\text{ref}} \cdot f_{\text{iso}} \quad (5.19)$$

Dabei sind  $g_1$  und  $g_2$  die Flüsse der beiden Gasflussregler,  $c_{\text{ref}}$  die Konzentration der Probegas Mischung (2,5 ppm NO in  $\text{N}_2$ ) und  $f_{\text{iso}}$  ein Korrekturfaktor bezüglich der Isotopolog-Konzentration. Der in der Abbildung 5-34 angegebene Fehler bezüglich der Konzentration einzelner Messpunkte setzt sich aus den Fluss-Fehlern beider Gasflussregler und der Ungenauigkeit der verwendeten





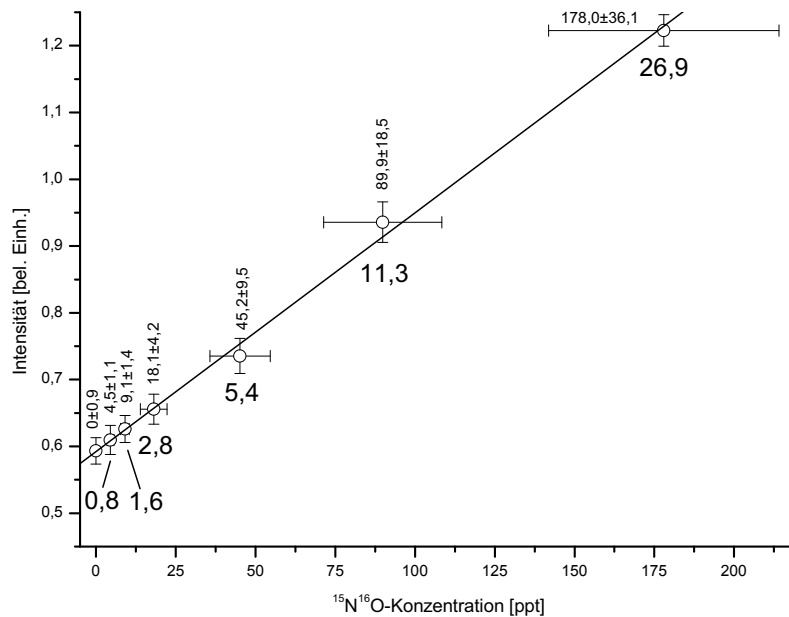
**Abb. 5-35:** Verdünnungsreihe für  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  unter Verwendung des  $\text{AX}(0,0)$ -Übergangs. Über dem jeweiligen Messpunkt ist die ermittelte Konzentration mit Fehler angegeben, unter dem Messpunkt das S/N-Verhältnis. Der Wert für 0 ppt entspricht der Messung von reinem Argon.

NO-Probegasmischung zusammen. Der Fehler der Konzentration einer Einzelmessung  $\sigma_c$  ergibt sich unter Anwendung der Gausschen Fehlerfortpflanzung zu:

$$\sigma_c = \left[ \left( \frac{\partial c}{\partial g_1} \right)^2 \cdot \sigma_{g_1}^2 + \left( \frac{\partial c}{\partial g_2} \right)^2 \cdot \sigma_{g_2}^2 + \left( \frac{\partial c}{\partial c_{ref}} \right)^2 \cdot \sigma_{c_{ref}}^2 \right]^{0,5} \quad (5.20)$$

$\sigma_{g_1}$ ,  $\sigma_{g_2}$  und  $\sigma_{c_{ref}}$  sind die jeweiligen Fehler. Der Fehler in der Intensität des Signals resultiert aus der Mittelung des Messsignals. Die schwarze Linie in Abbildung 5-34 ist ein linearer Fit und zeigt die Linearität der Verdünnungsreihe. Erst für hohe NO Konzentrationen um die 100 ppb findet eine Abweichung vom linearen Verhalten aufgrund des Eigenquenchen des NO statt. Der Wert für 0 ppt entspricht der Vermessung von reinem Argon. Unter jedem Messpunkt ist des S/N-Verhältnis angegeben. Als Null-Wert wurde die Messung von 0 ppt verwendet. Die Nachweisgrenze für  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  mit einem S/N-Verhältnis von 2 liegt demnach bei etwa 0,8 ppt.

Mit derselben Methode wurde ebenso eine Verdünnungsreihe von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  zur Bestimmung der Nachweisgrenze durchgeführt, zu sehen in der Abbildung 5-35. Die Messung im  $\text{AX}(0,0)$ -System erfolgte bei einer für  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  selektiven Anregungswellenlänge von 226,3875 nm ( $^P P_{11}(7, 5) + ^P P_{11}(10, 5)$ ). Der Druck in der Messzelle betrug 12 mbar. Der Photomultiplier wurde mit 1100 V betrieben, wobei der Bandpassfilter zum Einsatz kam. Die Fehleranalyse ist analog zu der zuvor genannten. Auch hier wurde für die Berechnung der absoluten Konzentration angenommen, dass die Isotopologe gemäß der natürlichen Isotopenverteilung in der Probegasflasche vorliegen.



**Abb. 5-36:** Verdünnungsreihe für  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  unter Verwendung des AX(1,0)-Übergangs. Über dem jeweiligen Messpunkt ist die ermittelte Konzentration mit Fehler angegeben, unter dem Messpunkt das S/N-Verhältnis. Der Wert für 0 ppt entspricht der Messung von reinem Argon.

Der lineare Fit zeigt wieder, dass im betrachteten Messbereich ein lineares Verhalten der Signalintensität vorliegt. Die Nachweisgrenze von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  mit einem S/N-Verhältnis von 2 liegt bei etwa 8,5 ppt.

Zum Vergleich zwischen AX(0,0) und AX(1,0) wurden auch für letzteres System Verdünnungsreihen aufgenommen. Als Beispiel soll eine Verdünnungsreihe von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  in Abbildung 5-36 vorgestellt werden. Die Messung erfolgte bei einer Anregungswellenlänge von 215,6482 nm ( $^PQ_{12}(2, 5/4, 5) + ^P P_{22}(2, 5/4, 5)$ ). Der Druck in der Messkammer betrug 20 mbar, die PMT-Spannung 800 V bei Verwendung des Langpassfilters. Wie auch in den vorangegangenen Messungen verläuft die Fluoreszenzintensität linear im betrachteten Konzentrationsbereich. Die Nachweisgrenze mit einem S/N-Verhältnis von 2 liegt bei etwa 12 ppt. Folglich ist das AX(0,0)-System (mit einer Nachweisgrenze von 8,5 ppt) geringfügig besser geeignet für die Detektion von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ . Der Unterschied ist aber generell so gering, dass AX(0,0) und AX(1,0) beide in gleichem Maße für die NO-Detektion geeignet sind. Dies gilt allerdings, wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird, nur für Messungen, bei denen Quencheffekte vernachlässigbar sind. Da der AX(1,0)-Übergang für einige Moleküle intensiver quencht als der AX(0,0)-Übergang, ist ersterer bei der Vermessung biologischer Proben, wie beispielsweise Atemluft, weniger gut geeignet.

### 5.1.6 Die Standardadditionsmethode

Für die Analyse unbekannter Proben ist die Bestimmung einer absoluten Konzentration notwendig. Dies kann zum einen durch den Einsatz von Kalibriergeraden und zum anderen durch die Verwendung der Standardadditionsmethode (SAM) erfolgen. Beide Methoden sind mit Vor- und Nachteilen verbunden.

Kalibriergeraden können vor der eigentlichen Messung aufgenommen werden. Dabei wird zum späteren Vergleich nur eine vergleichsweise geringe Menge der unbekannten Probe benötigt. Da die Energie des Pumplasers aufgrund vieler Faktoren von Tag zu Tag schwankt, kann eine Kalibriergerade nicht über mehrere Tage verwendet werden, sondern muss vor der jeweiligen Messung neu aufgezeichnet werden. Ein weiteres Problem stellt das Quenchen bei der Vermessung biologischer Proben dar. Die unbekannte Probe besitzt im Allgemeinen eine andere Zusammensetzung als die zur Aufzeichnung der Kalibriergeraden verwendete Probegasmischung. Die Zusammensetzung bestimmt aber maßgeblich das Quenchverhalten einer Probe. Der Vergleich zwischen ungequenchter und gequenchter Probe kann dann nur unter Verwendung von Kalibrierfaktoren durchgeführt werden, was zu relativ großen Fehlern führt.

Alternativ kann die SAM verwendet werden. Hierbei werden zu der unbekannten Probe, welche während der gesamten Prozedur kontinuierlich in die Messkammer geleitet wird, stufenweise verschiedene NO-Konzentrationen einer Probegasmischung addiert. Letztlich kann so die Konzentration der unbekannten Probe berechnet werden. Da die beigemischten NO-Konzentrationen sehr gering sind, wird die unbekannte Probe praktisch nicht in ihrer Zusammensetzung verändert. Somit hat das Quenchverhalten der Probe keinen Einfluss auf die Messung, solange die beigemischten Konzentrationen sehr gering sind. Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass die gesamte Prozedur relativ viel Zeit in Anspruch nimmt und somit eine große Menge der unbekannten Probe zur Verfügung stehen muss. Welcher der beiden aufgeführten Methoden verwendet wird, muss von Fall zu Fall entschieden werden.

Mathematisch ist die SAM wie folgt zu verstehen [182]. Generell wird die unbekannte Probe selbst zum Standard der Messung. Die Fluoreszenzintensität  $F_x$  der unbekannten Probe  $x$  mit der Konzentration  $c_x$  vor der Messung beträgt

$$F_x = m \cdot c_x \quad (5.21)$$

Nach Zugabe einer geringen Menge einer bekannten Konzentration des Probegases  $p$  beträgt die detektierbare Fluoreszenzintensität  $F_{x+p}$  der Gesamtkonzentration  $c_{x+p}$  nun

$$F_{x+p} = m \cdot c_{x+p} = m \cdot \frac{c_x \cdot V_x + c_p \cdot V_p}{V_x + V_p} \quad (5.22)$$

Die Volumina der unbekannten Probe und der bekannten Probegasmischung sind  $V_x$  bzw.  $V_p$ . Auflösen von 5.21 nach  $m$  und Einsetzen in 5.22 mit  $V_x \gg V_p$  liefert schließlich:

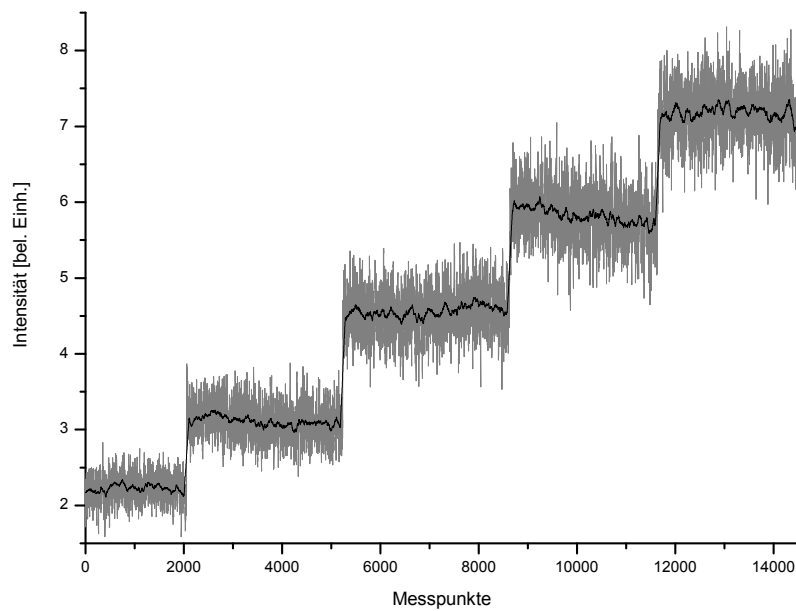
$$c_x = \frac{F_x \cdot V_p \cdot c_p}{(F_{x+p} - F_x) \cdot V_x} \quad (5.23)$$

Mit Hilfe von Gleichung 5.23 kann so schließlich die Konzentration der unbekannten Probe berechnet werden, da alle benötigten Größen bekannt sind. Praktisch erfolgt eine Auftragung der zugeführten Konzentration gegen die jeweilige detektierte Fluoreszenzintensität. Mit Hilfe eines linearen Fits wird anschließend der Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse bestimmt, dessen Betrag genau der gesuchten unbekannten Konzentration  $c_x$  der Probe entspricht. Anschaulich entspricht dieser Wert der Konzentration, die der unbekannten Probe entzogen werden muss, um ein analytisches Nullsignal zu erhalten. Für eine möglichst exakte Konzentrationsbestimmung ist es notwendig, alle relevanten Fehler der Messung mit einzubeziehen. Hierzu gehören in erster Linie, wie schon in Kapitel 5.1.5 für die Verdünnungsreihen diskutiert, die Fehler der eingesetzten Gasflussregler, der Fehler der 2,5 ppm NO in N<sub>2</sub> Probegasmischung und schließlich der durch die Mittelung vieler Einzelmessungen entstehende Fehler in der Fluoreszenzintensität. Standard Fit-Programme beachten allerdings nur Fehler in der x-Achse bei der Wichtung der Einzelmesswerte für den Fit. Fehler in beiden Achsen führen zu einem nicht-linearen System. Zu diesem Zweck wurde ein Algorithmus zur Behandlung von Fehlern auf beiden Koordinatenachsen in ein MatLab Programm (2008b) implementiert und zur Berechnung verwendet [183].

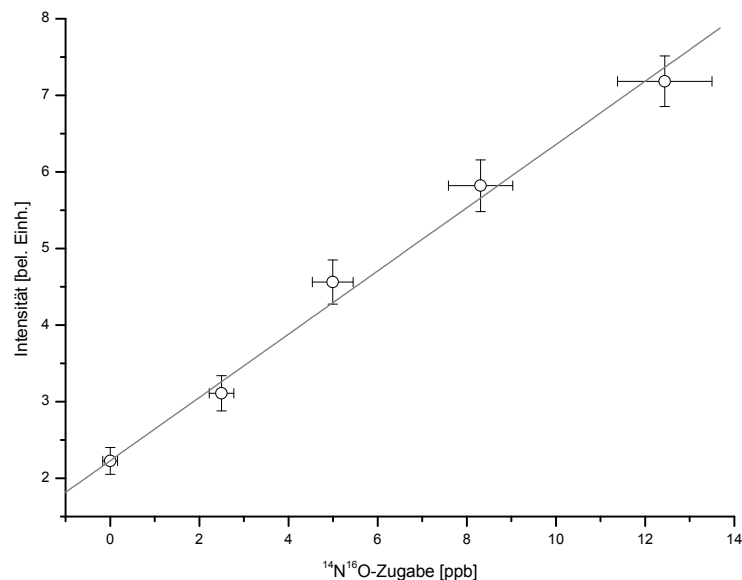
Als Beispiel soll die Durchführung der SAM bei der NO-Konzentrationsbestimmung in der Umgebungsluft gezeigt werden. Die Messung bezieht sich auf  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ . Abbildung 5-37 zeigt die Messung selbst. Die unterste Stufe entspricht der NO-Fluoreszenz von reiner Umgebungsluft. Die anschließende Erhöhung der beigemengten bekannten NO-Konzentration führt zu einem stufenweise Anstieg der Fluoreszenzintensität. Die schwarze dünne Linie ist eine Mittelung über 100 Anregungsschüsse. Zur Auswertung wird das Signal jeder Konzentration gemittelt und anschließend die Fluoreszenzintensität gegen die zugegebene NO-Konzentration aufgetragen, zu sehen in der Abbildung 5-38. Eine Auswertung nach der oben beschriebenen Methode liefert schließlich für die  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration der Umgebungsluft einen Wert von  $5,40 \pm 0,50$  ppb. Analog hierzu können auch Exhalationsproben sowie diverse andere Proben untersucht werden.

### 5.1.7 Strahlungslose Desaktivierung angeregter Zustände

Die strahlungslose Desaktivierung von  $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ , man spricht auch von Quenchen, ist bezüglich der Detektion von NO ein wichtiger Aspekt. Das Quenchen stellt dabei insbesondere beim Vergleich von Atemluftmessungen mit Probegasmessungen ein Problem dar. Generell werden in der Literatur zwei unterschiedliche Modelle zum Verständnis strahlungsloser Desaktivierung diskutiert. Das Ladungstransfer-Modell (CT-Model, von *charge transfer*), man spricht auch



**Abb. 5-37:** Durchführung der Standardadditions-Methode zur Bestimmung einer  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration in grau. Die schwarze Linie ist eine Mittelung über 100 Punkte. Das Verfahren wird im Text erläutert.



**Abb. 5-38:** Durchführung der Standardadditions-Methode zur Bestimmung einer  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration. Die einzelnen Messpunkte sind jeweils mit Fehlern in beiden Koordinatenachsen behaftet, der lineare Fit berücksichtigt dabei beide Fehler. Eine Beschreibung der Prozedur wird im Text gegeben.

vom Harpunen-Modell, macht gute Voraussagen für Moleküle mit positiver Elektronenaffinität [184–186]. Das Kollisions-Komplex Modell geht von der Bildung eines Komplexes zwischen angeregtem NO und dem jeweiligen Stoßpartner aus [185, 187]. Der Mechanismus selbst ist für die hier gemachten Betrachtungen aber nicht entscheidend. Erste Untersuchungen an der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur zum Quenchen wurden bereits von LAUENSTEIN [129] durchgeführt.

Generell verkürzt das Quenchen die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die natürliche Lebensdauer  $\tau_{nat}$  ist mit dem Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission  $A_{21}$  verknüpft gemäß Gleichung 5.24 und beschreibt die Zeit, die ein zum Zeitpunkt  $t_0$  momentan angeregtes Ensemble benötigt um auf  $\frac{1}{e}$  der Startkonzentration zu fallen.

$$\tau_{nat} = \frac{1}{A_{21}} = \frac{1}{k_{fl}} \quad (5.24)$$

$k_{fl}$  ist dabei die Geschwindigkeitskonstante der Abbaurate einer angeregten Spezies  $N_A$  nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_{fl} \cdot N_A \quad (5.25)$$

Die Verkürzung der Lebensdauer resultiert aus der zusätzlichen Deaktivierung angeregter Zustände durch Energieübertragung auf einen anderen Stoßpartner. Ein Stoß ist dabei so zu verstehen, dass sich die beiden Partner nahe genug kommen müssen, um miteinander wechselwirken zu können. Wie leicht einzusehen ist, hängt die Häufigkeit einer solchen Wechselwirkung direkt mit dem Partialdruck  $p_i$  der beteiligten Spezies  $i$  und somit auch mit dem Gesamtdruck  $p$  der Probe zusammen. Analog zu Gleichung 5.25 können Geschwindigkeitsgesetze zur Deaktivierung jedes einzelnen Quenchpartners aufgestellt werden mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{q,i}$ . Die Kombination aus natürlicher Lebensdauer und der Verkürzung durch anwesende Quenchpartner ergibt für die real zu beobachtende Lebensdauer  $\tau_{beo}$ :

$$\tau_{beo} = \frac{1}{k_{fl} + \sum_i k_{q,i} \cdot p_i} \quad (5.26)$$

Die natürliche Lebensdauer des ersten angeregten Zustands A im Vibrationsgrundniveau  $v'=0$  beträgt  $\tau_{nat} = 205 \pm 7$  ns [142] woraus ein Wert von  $k_{fl} = 4,878 \cdot 10^6$  resultiert. Die Geschwindigkeitskonstanten zum Quenchen  $k_{q,i}$  sind in einer Vielzahl von Arbeiten bestimmt worden [185, 186, 188–191]. Dabei können mitunter große Unterschiede bezüglich des Quenchverhaltens zwischen verschiedenen Vibrationsniveaus eines elektronisch angeregten Zustands bestehen. Die Tabelle 5-6 zeigt die Quenchkonstanten für  $T=298$  °C der wichtigsten Moleküle für den NO-Nachweis in biologischen Proben und der Umgebungsluft. Dabei sei angemerkt, dass in der Regel die Quenchkonstanten auch eine Funktion von  $J'$  sind [189]. Die Quenchkonstante des  $A^2\Sigma^+(v'=1)$  für  $H_2O$  ähnelt wahrscheinlich der von  $v'=0$ , wie eine Untersuchung bei einer

**Tab. 5-6:** Quenchkonstanten für die wichtigsten Moleküle in  $\text{mbar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Referenzen: <sup>a</sup>[191], <sup>b</sup>[190], <sup>c</sup>[185], <sup>d</sup>[177], <sup>e</sup>[184], <sup>f</sup>[175]

	$A^2\Sigma^+(v' = 0)$	$A^2\Sigma^+(v' = 1)$
N <sub>2</sub>	$(2, 21 \pm 0, 63) \cdot 10^3$ <sup>a</sup> $(8, 99 \pm 2, 31) \cdot 10^3$ <sup>c</sup>	$(1, 48 \pm 0, 39) \cdot 10^4$ <sup>c</sup>
O <sub>2</sub>	$(3, 94 \pm 0, 12) \cdot 10^6$ <sup>a</sup> $(3, 43 \pm 0, 19) \cdot 10^6$ <sup>b</sup> $(3, 67 \pm 0, 29) \cdot 10^6$ <sup>c</sup>	$(3, 60 \pm 0, 85) \cdot 10^6$ <sup>c</sup> $(4, 42 \pm 0, 68) \cdot 10^6$ <sup>d</sup> $3, 43 \cdot 10^6$ <sup>e</sup>
CO <sub>2</sub>	$(1, 04 \pm 0, 02) \cdot 10^7$ <sup>a</sup> $(8, 75 \pm 0, 24) \cdot 10^6$ <sup>b</sup> $(9, 84 \pm 0, 49) \cdot 10^6$ <sup>c</sup>	$(9, 24 \pm 0, 39) \cdot 10^6$ <sup>c</sup>
Ar	$< 4, 86 \cdot 10^3$ <sup>a</sup> $(9, 48 \pm 4, 86) \cdot 10^3$ <sup>b</sup> $(1, 68 \pm 0, 66) \cdot 10^3$ <sup>c</sup>	$(8, 02 \pm 4, 62) \cdot 10^3$ <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> O	$(2, 18 \pm 0, 11) \cdot 10^7$ <sup>a</sup> $(1, 84 \pm 0, 17) \cdot 10^7$ <sup>b</sup> $(5, 30 \pm 0, 53) \cdot 10^6$ <sup>f</sup>	
NO	$(6, 66 \pm 0, 19) \cdot 10^6$ <sup>a</sup>	$(3, 89 \pm 0, 49) \cdot 10^6$ <sup>d</sup>

Temperatur von 1340 K zeigt [192]. Es ist nun möglich, eine Gesamtquenchkonstante  $k_q$  anzugeben, die sich gemäß Gleichung 5.27 zusammensetzt aus der Summe aller Quenchkonstanten  $k_{q,i}$  multipliziert mit dem jeweiligen Anteil  $x_i$  des Moleküls an der Probenzusammensetzung.

$$k_q = \sum_i k_{q,i} \cdot x_i \quad (5.27)$$

Wie an den Werten der Tabelle 5-6 zu sehen ist, quenchen N<sub>2</sub> und Ar nur sehr schlecht NO ( $A^2\Sigma^+$ ). Starke Quenchgase sind hingegen H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Auch NO selbst quencht relativ gut, aufgrund der meist geringen Konzentrationen ist der Einfluss jedoch für Konzentrationen im unteren ppb-Bereich zu vernachlässigen. Problematisch sind hingegen die starken Quenchgase. Kleine Schwankungen in der Konzentration führen zu großen Abweichungen bezüglich  $k_q$ . Tabelle 5-7 gibt eine Liste über die mengenmäßig dominierenden Spezies in der Umgebungsluft und in der Atemluft. Dabei muss ausdrücklich betont werden, dass es sich bei den genannten Werten lediglich um Richtwerte handelt, die von Fall zu Fall variieren können, beispielsweise je nach H<sub>2</sub>O-Sättigung der untersuchten Probe. Zudem sind die gemäß der angenommenen Verteilung berechneten  $k_q$ -Werte angegeben. Diese sollen im folgenden Abschnitt mit Messwerten verglichen werden.

LAUENSTEIN konnte zeigen, dass für die beobachtete Fluoreszenzintensität  $I_{beo}$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  in der Messkammer der folgende Zusammenhang besteht:

$$I_{beo} = \frac{A_q \cdot k_{fl} \cdot p}{k_{fl} + k_q \cdot p} \cdot e^{-t_A(k_{fl} + k_q \cdot p)} \quad (5.28)$$

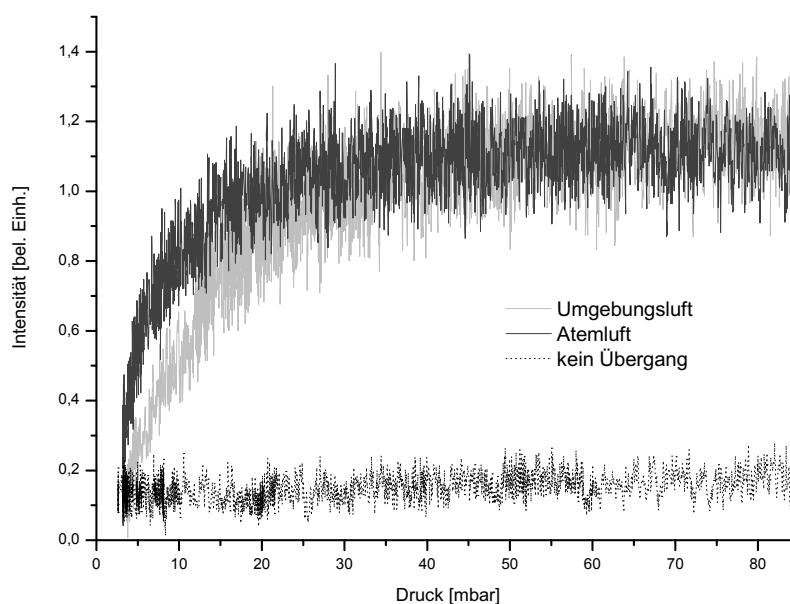
**Tab. 5-7:** Zusammensetzung von Atem- und Umgebungsluft in % (außer abweichend angegeben). Die berechneten Werte von  $k_q$  sind in  $\text{mbar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  angegeben. <sup>a</sup> Unter der Voraussetzung, dass die Atemluft vollständig mit Wasser gesättigt ist. <sup>b</sup> Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%.

Anteil [in %]	Umgebungsluft	Atemluft
N <sub>2</sub>	76,4	73,9
O <sub>2</sub>	20,0	14,0
CO <sub>2</sub>	0,03	4,4
Ar	1,0	1,0
H <sub>2</sub> O	1,6 <sup>b</sup>	5,7 <sup>a</sup>
NO	ca. 5 ppb	ca. 20 ppb
Sonstige	ca. 1,0	ca. 1,0
$k_q$	$1,13 \cdot 10^6$	$1,89 \cdot 10^6$

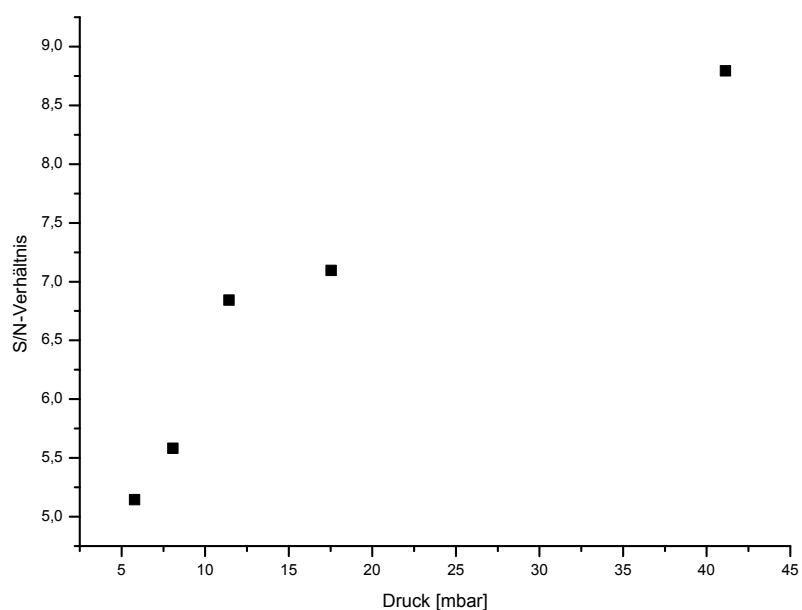
Dabei ist  $A_q$  eine Proportionalitätskonstante und  $t_D$  die Zeit, die zwischen Anregung der Probe und der Messung verstreicht.  $t_D$  wird in den meisten Fällen, wenn nicht abweichend angegeben, bei 0 ns gehalten, so dass der Exponentialterm von Gleichung 5.28 gleich eins ist. Die Abbildung 5-39 zeigt eine Messung der Fluoreszenzintensität gegen den Druck in der Messkammer. Die Kurven für Atemluft und für Umgebungsluft (dunkles Grau bzw. helles Grau) unterscheiden sich dabei lediglich für kleine Drücke. Beide erreichen, wie es Gleichung 5.28 erwarten lässt für hohe Drücke einen konstanten Wert. Bestimmt man das S/N-Verhältnis für unterschiedliche Drücke, geschehen in der Abbildung 5-40, so lässt sich feststellen, dass es prinzipiell von Vorteil ist bei hohen Drücken zu arbeiten. Die Maximierung der Signalintensität wird aber durch den Verlust von Zeitauflösung erkaufte. Bei dynamischen Proben wird die Zeit, die benötigt wird um eine stationäre Konzentration in der Messkammer zu erreichen, größer mit steigendem Druck.

Die Abbildung 5-41 zeigt eine Umgebungsluftmessung, an welche die Gleichung 5.28 angefitet wurde. Für den Fit wurde  $k_{fl} = 4,878 \cdot 10^6$  gesetzt. Eine Mittelung über 3 Messungen ergab ein  $k_q = 0,99 \pm 0,11 \text{mbar}^{-1} \text{s}^{-1}$ , was relativ gut mit dem berechneten Wert von  $k_q = 1,13 \text{mbar}^{-1} \text{s}^{-1}$  der Tabelle 5-7 übereinstimmt. Aufgrund der starken Streuung der Messwerte beträgt das  $R^2$  aber nur 0,139, was die Zuverlässigkeit der Messung stark einschränkt. Der Kurvenverlauf bei einer Auftragung von Fluoreszenzintensität gegen Messkammer-Druck für Atemmessungen sieht prinzipiell identisch aus. Der Fit einer Vielzahl von Atemmessungen ergab Werte um die  $0,7 \pm 0,3 \cdot 10^6 \text{mbar}^{-1} \text{s}^{-1}$ , was relativ schlecht mit den berechneten Werten übereinstimmt. Für einen exakteren Vergleich müsste die Zusammensetzung der jeweils untersuchten Probe besser bekannt sein, was im Rahmen dieser Arbeit nicht gewährleistet werden konnte. Letztlich kann nur festgestellt werden, dass Quenchen die Signalstärke der Fluoreszenz reduziert und eine druckabhängige Erscheinung ist. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind, insofern nicht anderweitig erwähnt, bei Messkammer-Drücken zwischen 10 und 20 mbar durchgeführt

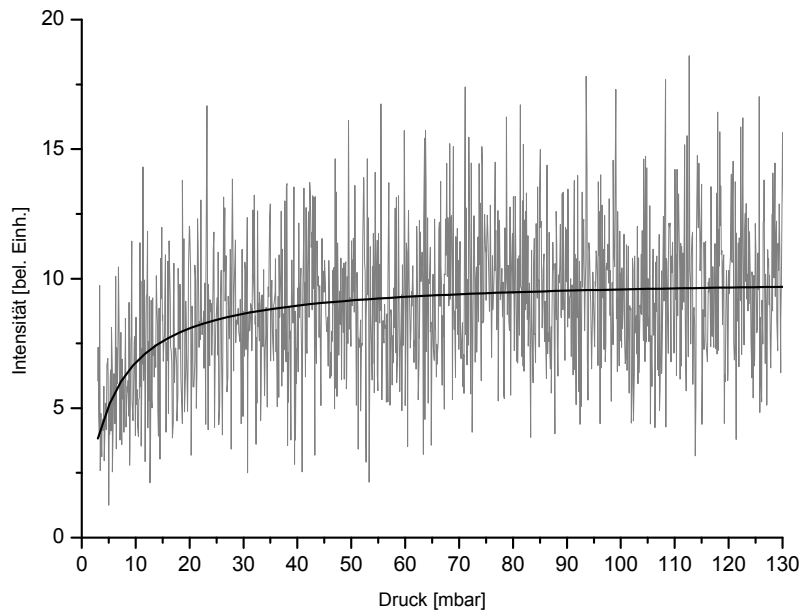




**Abb. 5-39:** Intensität der NO-Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Druck in der Messkammer für Umgebungsluft in hellem grau und für Atemluft in dunklem Grau. Die schwarze gepunktete Linie ist der Verlauf für reinen Stickstoff als Referenz.



**Abb. 5-40:**  $S/N$ -Verhältnis des NO-Fluoreszenzsignals einer Atemluftprobe für unterschiedliche Drücke in der Messkammer.



**Abb. 5-41:** Fluoreszenzintensität einer Umgebungsluftprobe bei unterschiedlichen Drücken in der Messkammer in grau. Die schwarze Linie stellt einen Fit Gemäß Gleichung 5.28 dar.

worden. Zudem sollten für eine exakte Beschreibung der Druckabhängigkeit auch Desorptions- und Adsorptionseffekte mit in Betracht gezogen werden.

Vergleicht man die beiden Systemen AX(0,0) und AX(1,0) bezüglich ihrer Eignung zum NO-Nachweis, so quencht der  $A^2\Sigma^+(v' = 1)$  etwa 10 % stärker als  $A^2\Sigma^+(v' = 0)$  unter der Verwendung einer Umgebungsluftprobe. Für Atemluftmessungen sind beide Zustände nahezu identisch bezüglich ihres Quenchverhaltens. Dennoch zeigen Messungen mit Atemluft unter Verwendung des AX(1,0)-Systems sehr starkes Quenchen, was weiter unten in Kapitel 5.1.9 bei der Vorstellung von Atemluftmessungen noch dargestellt wird. Alleine aufgrund der Quenchkonstanten lässt sich dieser starke Effekt nicht erklären. Da die genaue Quenchkonstante von Wasser für  $A^2\Sigma^+(v' = 1)$  bei  $T = 298$  K nicht bekannt ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass evtl. Wasser für das beobachtete Phänomen verantwortlich ist. Zudem wäre es denkbar, dass weitere Spurengase ein unterschiedliches Quenchverhalten für die beiden angeregten Vibrationszustände hervorrufen.

Wird NO von sich selbst gequencht, so spricht man von Eigenquenchen. Dieser Effekt tritt im Allgemeinen bei hohen NO-Konzentrationen auf und führt ebenfalls zu einer Verringerung der Lebensdauer. Dies kann am Beispiel des  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  belegt werden. Die Lebensdauer wurde für den  $Q_{22}$ -Zweig von AX(1,0) bestimmt. Wurden Konzentrationen von 2,5 ppm NO in  $\text{N}_2$  vermessen, so ist eine Lebensdauer von  $88 \pm 3$  ns beobachtet worden. Durch die relativ hohe Konzentration tritt hier vermutlich Eigenquenchen auf. Wird hingegen derselbe Zweig bei einer Konzentration

von 25 ppb NO in N<sub>2</sub> vermessen, so wird eine Lebensdauer von  $200 \pm 6$  ns beobachtet, was gut mit dem zu erwartenden Literaturwert übereinstimmt. Dieser Effekt ist dafür verantwortlich, dass die SAM für hohe NO-Konzentrationen nicht mehr funktioniert, da die Fluoreszenzintensität dann von der Konzentration nicht mehr linear abhängig ist. Für Proben im unteren ppb-Bereich und niedriger funktioniert die Methode gut. Alternativ kann das Eigenquenchen der Probe für hohe Konzentrationen berechnet und anschließend in die SAM mit eingerechnet werden.

### 5.1.8 Lebenszeitmessungen des $^oP_{12}$ -Zweiges von $^{14}N^{18}O$

Die Fluoreszenzlebenszeit  $\tau_{nat,A1}$  des angeregten A(v'=1) beträgt  $203 \pm 5$  ns [193]. Im Allgemeinen ist die Lebenszeit eine Funktion von J. Am langwelligen Ende des AX(1,0) Übergangs kann, wie bereits geschildert, das Isotopolog  $^{14}N^{18}O$  interferenzfrei beobachtet werden. Es findet lediglich eine Überlagerung mit Übergängen des extrem schwachen BX(1,0)-Übergangs von  $^{14}N^{16}O$  statt. Im Bereich zwischen 215,7776 und 215,8754 nm (siehe dazu auch Abbildung 5-27) wurde die Lebensdauer des Zweiges  $^oP_{12}(J)$  vermessen, insofern der jeweilige Übergang interferenzfrei beobachtet werden konnte. Zur Verwendung kam ein digitales Speicheroszilloskop mit einer zu diesem Zweck geschriebenen Fit-Routine (Martin Visser, TU Braunschweig, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie). Der Intensitätsabfall der Fluoreszenz  $I(t)$  nach der Anregung eines Übergangs (und der anfänglichen Fluoreszenz  $I_0$ ) wurde dazu zunächst im exponentiellen Teil linearisiert um anschließend über einen linearen Fit die Halbwertszeit  $\tau$  zu bestimmen.  $\tau$  ist dabei die Zeit  $t$ , nach der  $I_0$  auf  $\frac{1}{e}$  des Ausgangswertes abgefallen ist. Der exponentielle Abfall nach momentaner Anregung wird beschrieben durch die Gleichung 5.29.

$$I(t) = a + I_0 \cdot e^{-t} \quad (5.29)$$

Der Wert  $a$  ist eine Konstante und stellt den Offset der Messung dar. Die Ergebnisse dieser Messung sind in der Abbildung 5-42 dargestellt. Aufgetragen ist die jeweilige Lebensdauer in Abhängigkeit von J. Erstaunlicherweise zeigt die Messung eine sehr starke Abhängigkeit der Lebensdauer von J. Für kleine J beträgt die Lebensdauer zunächst etwa 123 ns und steigt schließlich sukzessive an. Ab J=18,5 wird die zu erwartende Lebensdauer um 200 ns erreicht. Kleine Lebensdauern sprechen für eine Wechselwirkung der beteiligten Energieniveaus mit einem anderen System, so dass es zu einer strahlungslosen Desaktivierung des angeregten NO kommt und damit eine Verringerung der natürlichen Lebensdauer einhergeht. Mit dem verwendeten Experiment lässt sich allerdings nicht voraussagen, welches System für diese Desaktivierung verantwortlich ist. Die Isotopologe  $^{14}N^{16}O$  und  $^{15}N^{16}O$  besitzen keine Übergänge in dieser Wellenlängenregion und fallen somit als mögliche Ursache raus. Einzig das BX(1,0)-System ist in dieser Region bekannt und somit vermutlich für die Wechselwirkung verantwortlich.

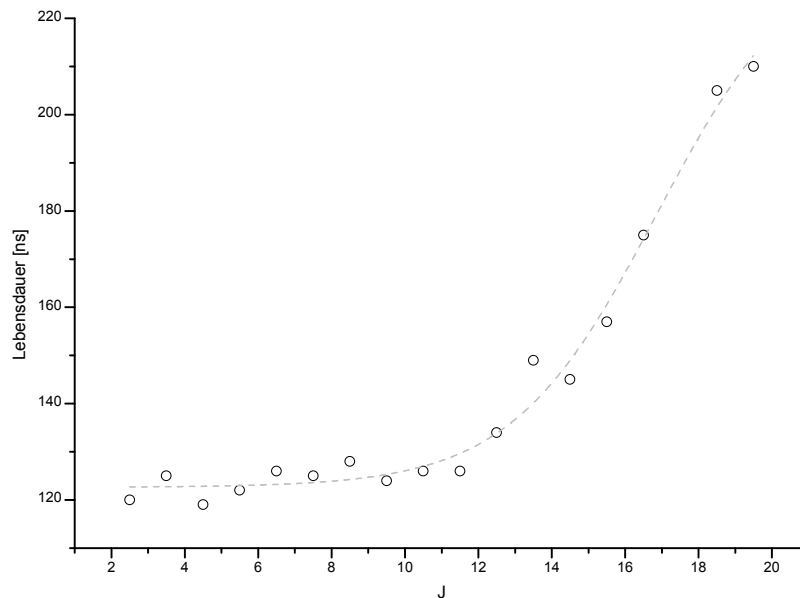
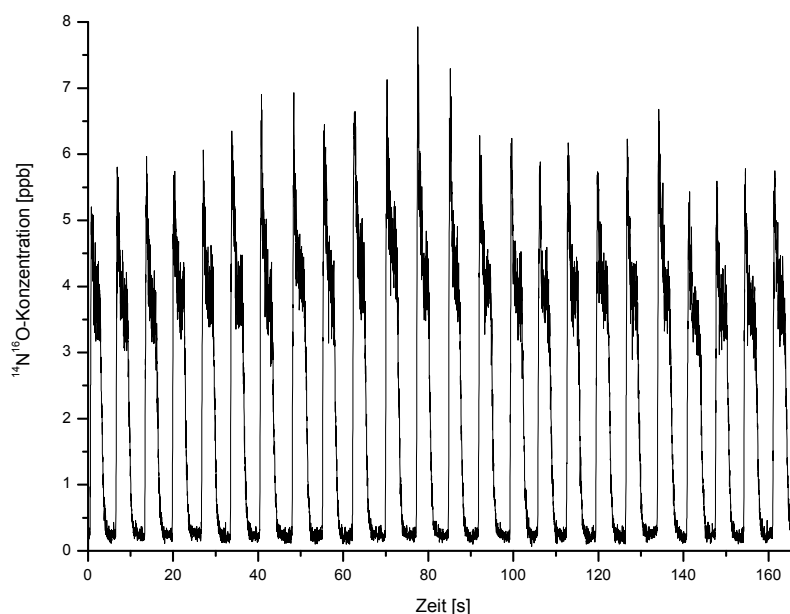


Abb. 5-42: Lebensdauer einzelner Übergänge des  $^{\circ}P_{12}(J)$ -Zweigs von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  gegen  $J$  aufgetragen.

### 5.1.9 Atemluftmessungen von $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

Die LIF Apparatur ist extrem flexibel und zur Untersuchung unterschiedlicher Proben geeignet. Neben der hohen Sensitivität und Selektivität der Methode ist ein weiterer Aspekt die zeitliche Auflösung bei der Vermessung dynamischer Proben. Beim bestehenden experimentellen Aufbau ist die zeitliche Auflösung prinzipiell nur durch die Wiederholfrequenz des Pumplasers beschränkt. Diese beträgt 50 Hz und ermöglicht damit eine Auflösung von 20 ms, wenn keine weiteren Mittelungen erforderlich sind. Da hohe Wiederholfrequenzen mit einer niedrigen Ausgangsenergie verbunden sind, wird in den meisten Fällen bei 5 Hz bis 20 Hz gearbeitet.

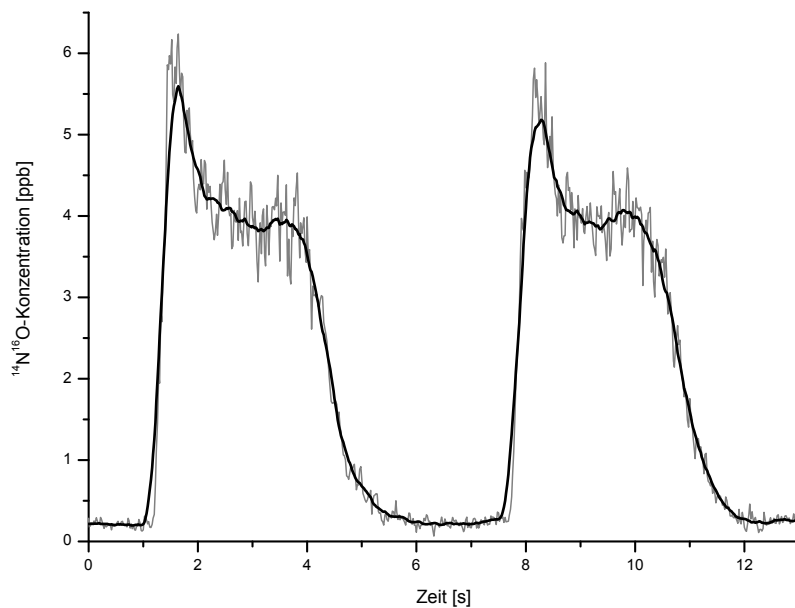
Eingangs wurde bereits auf die immense Bedeutung des NO-Nachweises im menschlichen Exhalat hingewiesen. Die Vermessung von  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  ist dabei eine gängige Methode zur Diagnose und Überwachung inflammatorischer Krankheiten der Atemwege. Erfolgt diese Untersuchung mit LIF, so können zwei unterschiedliche Methoden zum Einsatz kommen. Entweder kann die Versuchsperson in einen für diesen Einsatz präparierten PTFE-Beutel atmen, dessen Inhalt anschließend bezüglich des NO-Gehaltes untersucht wird. Erfolgt die Probennahme mit mehreren Beuteln zu verschiedenen Zeiten, so kann auch eine zeitliche Auflösung erzielt werden. Eleganter ist hingegen die direkte Einleitung des Exhalats in die Messkammer. Dies geschieht über den Einsatz einer Atemmaske, was bereits von LAUENSTEIN demonstriert wurde [129]. Der Proband atmet dabei durch ein Ventil Umgebungsluft ein, welches beim Ausatmen schließt. Ein weiteres Ventil leitet das Exhalat über einen PTFE-Schlauch mit Gasflussregler in die Messzelle. Beim Einatmen wird die Zelle mit Stickstoff gespült, so dass nach jedem Atemzug wieder ein Nullsi-



**Abb. 5-43:** Ausschnitt aus einer Langzeit-Atemluftmessung. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der im Exhalat befindlichen  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration.

gnal erhalten wird. Die Anregungswellenlänge für den LIF Nachweis von NO wird während der Messung konstant gehalten und befindet sich in Resonanz mit einem Übergang, der im Idealfall Isotopolog-spezifisch ist. LAUENSTEIN demonstrierte die statische Methode unter Einsatz von Probebeuteln für die Isotopologe  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  sowie die dynamische Methode mit Atemmaske für  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ .

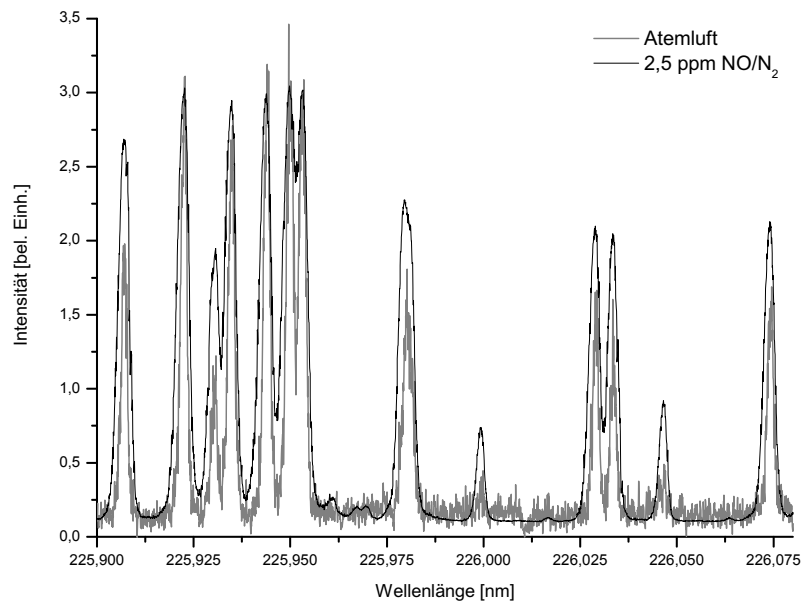
Im folgenden Teil sollen on-line Atemmessungen verschiedener Probanden vorgestellt werden, bei denen erstmals selektiv  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  beobachtet wurden. Zum Vergleich soll zunächst das Exhalationsprofil von  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  vorgestellt und diskutiert werden. Die Abbildung 5-43 zeigt eine Langzeitmessung, die mit einer Wiederholfrequenz von 50 Hz aufgezeichnet wurde. Sowohl ein- als auch ausgeatmet wurde durch die Nase. Die Auflösung einzelner Atemzüge bezüglich des  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Gehalts ist deutlich zu erkennen. Nach jedem Atemzug fällt das Signal durch Spülen der Messkammer mit Stickstoff wieder auf den Ausgangswert. Die Konzentration der Atemzüge variiert leicht pro Atemvorgang. Die Skala der absoluten Konzentration wurde im Anschluss an die Messung bestimmt, indem eine statisch vermessene Probe mit Hilfe des Standardadditionsverfahrens vermessen wurde, siehe hierzu Kapitel 5.1.6. Intensitätsverluste durch Quenchen sind bereits mit eingerechnet. Um den Verlauf eines Exhalationsvorgangs zu erläutern, werden in der Abbildung 5-44 zwei solcher Profile im Detail dargestellt. Die graue Kurve ist die originale Messung, die dicke schwarze Linie eine Mittelung der Messwerte über 20 Punkte. Das allgemeine Profil besitzt also einen anfänglichen Ausschlag höherer Konzentration,



**Abb. 5-44:** Ausschnitt aus einer Langzeit-Atemluftmessung. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der im Exhalat befindlichen  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration für zwei Atemzyklen.

der dann zu einem Plateau abfällt. Der gesamte Exhalationsvorgang der Testperson betrug etwa 5 s. Die anfänglich erhöhte Konzentration ist vermutlich auf das Totvolumen der Lunge zurückzuführen, also Luft, die sich im Rachenraum und der Luftröhre aufgehalten hat. Diese Luft befand sich nicht in der Lunge und besitzt vermutlich durch bakterielle NO-Produktion im Mundraum eine erhöhte NO-Konzentration. Das anschließende Plateau repräsentiert dann den NO-Gehalt der Luft, die sich in der Lunge befunden hat und ist für diagnostische Aussagen maßgeblich.

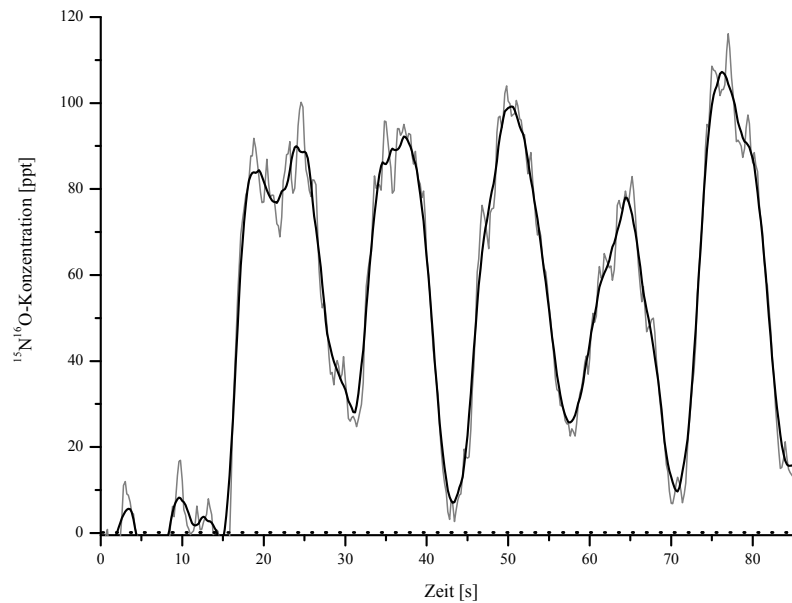
Es sei hier angemerkt, dass NO im verwendeten Spektralbereich das einzige Spurengas mit detektierbarem Spektrum ist. Somit ist eine Verfälschung der Ergebnisse durch Absorptionsbanden anderer Gase weitestgehend ausgeschlossen. Zudem stellt die spektrale Filterung der Fluoreszenz ein weiteres Auswahlkriterium bezüglich der Selektivität des NO-Nachweises dar. Abbildung 5-45 zeigt den relevanten Ausschnitt des NO-Spektrums. Hierbei wurde das Spektrum zunächst mit reinem NO in  $\text{N}_2$  (2,5 ppm) aufgezeichnet (schwarze Linie). Anschließend wurde derselbe Bereich mit Atemluft vermessen. Dazu hat eine Testperson in einen PTFE-Beutel geatmet und das Exhalat anschließend über einen Gasflussregler in die Messkammer geleitet. Aufgrund der unterschiedlichen Signalintensitäten wurden beide Kurven aufeinander skaliert für einen besseren Vergleich. Die beiden Spektren sind nahezu identisch. Im Atemluft-Spektrum sind keine unerwarteten Übergänge anzufinden. Es sind lediglich einige Übergänge



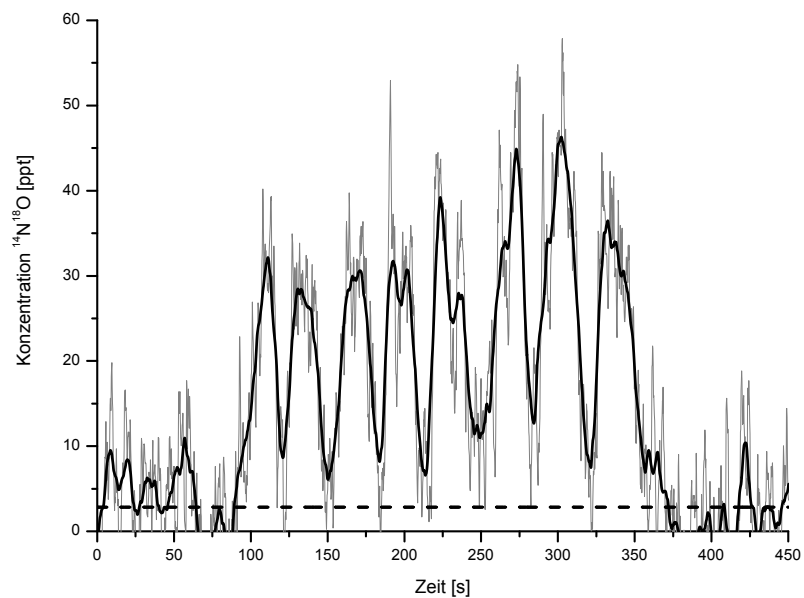
**Abb. 5-45:** Vergleich eines Absorptionsspektrums von 2,5 ppm  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  in  $\text{N}_2$  in schwarz und eines Atemluft-Spektrums in grau im Bereich zwischen 225,900 nm und 226,085 nm. Für einen besseren Vergleich wurde die schwarze Kurve gestaucht.

schwächer als erwartet, was vermutlich mit Quencheffekten bei der Atemluftprobe und einer Sättigung des Photomultipliers bei intensiven Signalen zusammenhängt.

Während für  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  das S/N-Verhältnis der zu vermessenden Probe vergleichsweise gut ist, so sind die folgenden Messungen zum  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  Exhalat weniger detailliert. Dies liegt vor allem daran, dass aufgrund der sehr geringen Konzentration der Isotopologe das Signal gemittelt werden muss, so dass die zeitliche Auflösung verschlechtert wird. Dennoch kann in beiden Fällen deutlich ein Anstieg der vermessenen Isotopolog-Konzentration beobachtet werden. Die Abbildungen 5-46 und 5-47 zeigen zwei Messungen der Isotopologe. In beiden Fällen handelt es sich um Nasenatmung. Die gepunktete Linie am unteren Rand der  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -Messung repräsentiert eine Mittelung des Hintergrundsignals, welche 0,135 ppt beträgt. Das Rauschen ist in den ersten 15 s der Messung zu erkennen, in denen lediglich Stickstoff durch die Messkammer gespült wurde. Die Messung wurde bei einer Mittelung über 3 Laserschüsse aufgezeichnet bei einer Wiederholfrequenz von 5 Hz. Die fette schwarze Linie ist eine weitere Mittelung der Messwerte über 20 Punkte. Es wurde eine Konstante Anregungsfrequenz von 226,3875 nm der Übergänge  $^P P_{11}(7, 5) + ^P P_{11}(10, 5)$  verwendet. Die mittlere  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration der Exhalationsvorgänge betrug  $80,3 \pm 6,2$  ppt. Die Messung des  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  erfolgte bei einer Wiederholfrequenz von 5 Hz, die zeitliche Auflösung beträgt also 0,2 s. Der Bereich von 0 s bis 80 s sowie 360 s bis 450 s entspricht der Messung für reinen Stickstoff. Eine Mittelung über diese Nulllinie gibt die schwarze gepunktete Linie wieder und beträgt 2,86 ppt. Die durchgezogene schwarze Linie

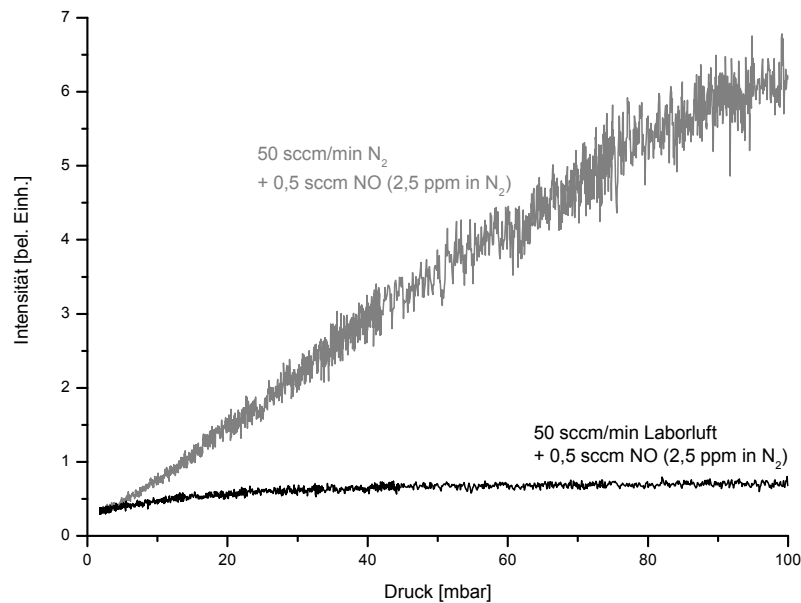


**Abb. 5-46:** Ausschnitt aus einer Langzeit-Atemluftmessung. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der im Exhalat befindlichen  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration.



**Abb. 5-47:** Ausschnitt aus einer Langzeit-Atemluftmessung. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der im Exhalat befindlichen  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Konzentration. Die gestrichelte Linie gibt den gemittelten Nullwert wider.

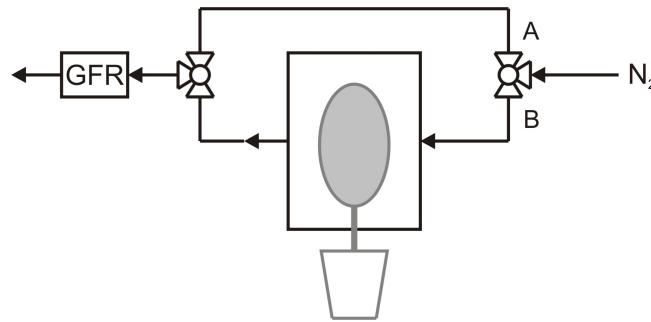




**Abb. 5-48:** Die Fluoreszenzintensität eines NO-Übergangs des AX(1,0)-Systems ist gegen den Druck in der Messkammer aufgetragen. Verglichen wird eine Messung unter physiologischen Bedingungen (Anwesenheit guter Quencher) mit einer NO-Mischung in reinem Stickstoff.

ist eine Mittelung der Messwerte über 40 Punkte. Es ist deutlich zu erkennen, dass einzelne Atemzüge dargestellt sind, wenngleich die Auflösung aufgrund des starken Rauschlevels nicht mit  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Atemmessungen verglichen werden kann. Die Anregung von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  erfolgte auf den Linien  $^P Q_{12}(2, 5) + ^P P_{22}(2, 5) + ^P Q_{12}(3, 5) + ^P P_{22}(3, 5)$  bei 226,9144 nm. Die mittlere Konzentration der Exhalationsvorgänge betrug  $33 \pm 4$  ppt.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die in dieser Arbeit verwendete LIF Apparatur gut dazu geeignet ist auch dynamische Proben isotopenselektiv bezüglich des NO-Gehaltes zu analysieren. In Kapitel 3.1.5. wurden die beiden Anregungssysteme AX(0,0) und AX(1,0) miteinander verglichen. Wie dort gezeigt werden konnte, sind beide Systeme nahezu identisch bezüglich der maximal erreichbaren Nachweisgrenze. Für die on-line Messung des Exhalats ist das AX(1,0) System aber nicht geeignet, da hier Quencheffekte eine wesentlich größere Rolle zu spielen scheinen. Das Quenchverhalten der beiden Systeme wurde bereits diskutiert. Abbildung 5-48 veranschaulicht den angesprochenen Effekt. Zu sehen ist die Fluoreszenz-Signalintensität, jeweils bei einer identischen Anregungswellenlänge angeregt, aufgetragen gegen den Druck des Probegases in der Messzelle. Gegenübergestellt sind dabei eine Laborluftprobe und reiner Stickstoff, jeweils vermisch mit der gleichen Menge NO. Der NO-Gehalt der Laborluft ist dabei so gering, dass Eigenquenchen ausgeschlossen werden kann. Die Laborluft-Probe wird schon bei geringen Drücken stark gequencht, wodurch das Signal relativ schwach ist und nahezu gleich bleibend bei Druckerhöhung. Dies liegt vermutlich an der Tatsache, dass die in der Laborluft



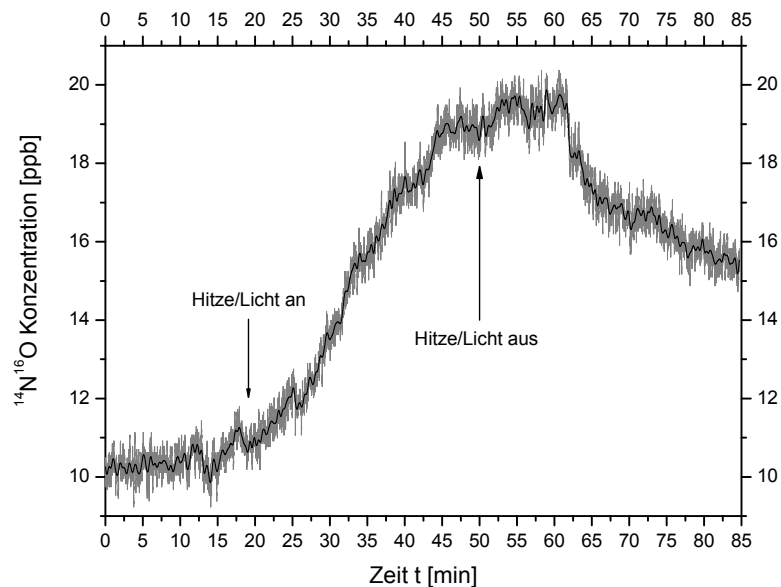
**Abb. 5-49:** Schematische Abbildung für den Versuchsaufbau zur Untersuchung von Stressbedingter NO-Produktion bei Pflanzen. Eine ausführliche Beschreibung wird im Text gegeben. GFR = Gasflussregler.

vorhandenen Quenchgase wie CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O das Fluoreszenzsignal stark quenchen. Dieser Effekt fällt für den AX(0,0)-Übergang etwa 10 % geringer aus, was den Verlauf in der Abbildung nicht erklärt. Zudem können weitere Spurengase das Quenchverhalten beeinflussen. Dies führt vermutlich dazu, dass Proben mit hohen Konzentrationen an Quenchgasen, wie das der Fall für Exhalationsmessungen ist, extrem stark gequencht werden. Die maximal erreichbare Nachweisgrenze verschlechtert sich so extrem. In Bezug auf die Vermessung biologischer Proben ist folglich der AX(0,0) wesentlich besser geeignet.

### 5.1.10 Abiologischer Stress bei Pflanzen

In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits ausführlicher auf die zunehmende Bedeutung von NO bei Pflanzen eingegangen. Im Folgenden wird eine Untersuchung bezüglich des NO Ausstoßes von Pflanzen unter abiologischen Stresssituationen am Beispiel starker Hitze bzw. Lichteinstrahlung vorgestellt. Das Modellsystem soll dabei insbesondere die Vielseitigkeit der Messapparatur verdeutlichen. Nach einer kurzen Beschreibung des Experiments und der Präsentation des Ergebnisses wird auf mögliche Erklärungen der Beobachtungen eingegangen.

Der schematische Aufbau des Experiments wird in der Abbildung 5-49 gezeigt. Stickstoff kann wahlweise über einen Dreiwegehahn direkt in der Gasflussregler (GFR) und dann weiter in die Messzelle geleitet werden (Weg A) oder alternativ durch einen Plastikbeutel mit Pflanze und anschließend in den GFR (Weg B). Die Größe des Beutels betrug 12,5 L, an Ein- und Ausgangsseite wurden Swagelok-Anschlüsse für die Stickstoffzu- und Ableitung angebracht. Von der untersuchten Pflanze (Jacobinia; Familie Acanthaceae; Unterfamilie Acanthoideae; Gattung Justicia) war das komplette Blattwerk im Beutel eingeschlossen und von der Außenluft abgeschlossen. Der Topf mit Erde befand sich außerhalb, um den bakteriellen Anteil der NO Erzeugung zu minimieren. Während der Messung wurde an die Pflanze ein konstanter N<sub>2</sub> Fluss von 150 sccm/min angelegt. Unter normalen Bedingungen war der NO Gehalt von dem die Pflanze umspülenden Stickstoffstrom deutlich höher als der NO Gehalt der Umgebungsluft. Der Absolutwert wurde mit Hilfe des Standardadditionsverfahrens bestimmt und betrug 10,3



**Abb. 5-50:** *Messung zur stressbedingten NO-Produktionserhöhung bei Pflanzen. Die Messung erstreckt sich insgesamt über 85 Minuten. Die graue Linie gibt die aufgezeichneten Messpunkte wieder, die schwarze Linie stellt eine Mittelung über 100 Punkte dar.*

ppb  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ . In einem Abstand von 30 cm wurde ein Scheinwerfer installiert, um die Pflanze zu erwärmen. Nach der Einschaltung des Strahlers stieg die Temperatur im Innenraum des Beutels von 21 °C langsam auf 50 °C. Die Messung wird in der Abbildung 5-50 gezeigt. Gemessen wurde der NO Gehalt des  $\text{N}_2$ -Stroms in der Messzelle unter Verwendung einer konstanten Anregungsfrequenz für den Nachweis von  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  bei 226,3713 nm. Bei Beginn der Messung ist der Strahler zunächst aus, was zu einem konstanten NO Signal führt. Die Einschaltung des Strahlers und damit die Erhöhung der Temperatur im Beutel erfolgt nach 19 Minuten. Wie deutlich zu erkennen ist, kommt es zu einer Erhöhung der gemessenen NO Konzentration des die Pflanze umspülenden  $\text{N}_2$ -Stroms auf einen Maximalwert von ca. 20 ppb. 50 Minuten nach Beginn des Experiments wird der Strahler ausgeschaltet, die Pflanze kühlt wieder ab. Nach etwa 12 Minuten ist die Erhöhung des NO Gehaltes stagniert und sinkt in der Folgezeit wieder kontinuierlich. Die Messung endet nach 85 Minuten.

Eine genaue Erklärung des beobachteten Effekts ist letztlich nicht möglich. Auch wenn inzwischen eine Vielzahl von abiotischen Stresssituationen wie Hitze, Kälte, Trockenheit usw. untersucht wurden, und die Beteiligung von NO nachgewiesen werden konnte, so ist dennoch unklar, wie genau NO in der Pflanze generiert wird. Die bisherige Datenlage weist lediglich drauf hin, dass NO an der Regulation von abiotischem Stress beteiligt ist [194] und nach Zugabe sogar die Stresstoleranz erhöhen kann [195]. Song et al. konnten nachweisen, dass NO

die Pflanze vor oxidativem Stress, hervorgerufen durch hohe Temperaturen, schützt [196, 197]. Mit hohen Temperaturen behandelte Zellen zeigen eine erhöhte NO-Produktion, wohingegen Zugabe von NO die Zellen toleranter gegen Kälte werden lässt [198].

Als Quelle werden unterschiedliche Prozesse diskutiert. Einer davon ist die enzymatische Generierung von NO über die Nitrat-Reduktase (NR) von Pflanzen. Unter bestimmten Bedingungen ist NR vermutlich sogar die Hauptquelle von NO. Über NR erzeugtes NO konnte sowohl *in vitro* als auch *in vivo* nachgewiesen werden [199]. Die NR wandelt durch eine Reduktion Nitrat zu Nitrit um, wobei letzteres extrem toxisch für Pflanzen ist [200]. Nitrit wird in der intakten Pflanze über die Nitrit-Reduktase (NiR) abgebaut. Ist dieser Abbauprozess durch Stresssituationen beeinflusst, wie das für Hitze der Fall ist, so kommt es zu einer Ansammlung von Nitrit. Hier springt jetzt die NR ein und reduziert Nitrit weiter zu NO [50]. Diese NO Produktion kann also möglicherweise sogar außerhalb der Pflanze gemessen werden. Als mögliches Einsatzgebiet bietet sich hierbei die einfache Überwachung von Kulturpflanzen an. Eine regelmäßige Messung der Umgebungskonzentration von NO könnte Rückschlüsse auf biologische und abiologische Stresssituationen geben (also evtl. auch bakterieller Befall, Übersäuerung des Bodens usw.), wobei somit schnell entgegengesteuert werden kann. Problematisch ist in dieser Hinsicht allerdings, dass auch Bakterien NO produzieren und somit zum Gehalt der Umgebungsluft beitragen können. Dieser Effekt kann leider auch für die hier vorgestellten Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Die Erde im Topf der Pflanze wurde zwar nicht vermessen, allerdings wurde das Blattwerk der Pflanze nur mit Wasser gereinigt, so dass ein bakterieller Befall nicht auszuschließen ist. In welchem Umfang Bakterien zur vermessenen NO-Erhöhung beigetragen haben müsste in weiteren Experimenten untersucht werden. Zudem kann auch ein Einfluss der eingestrahnten Lichtstärke nicht ausgeschlossen werden.

Abschließend kann aber festgehalten werden, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Apparatur extrem flexibel für die Vermessung verschiedenartigster Proben ist. Ganze Pflanzen können mit hoher zeitlicher Auflösung über einen längeren Zeitraum hinweg in Hinblick auf die NO-Produktionsrate untersucht werden.

### 5.1.11 Spektrallampen zum Nachweis von Stickstoffmonoxid

Die Messungen an Spektrallampen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Oleg S. Vasyutinskii vom Ioffe Institut in St. Petersburg, Russland, durchgeführt, insbesondere mit Alexei A. Veselov. Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung und Untersuchung von Spektrallampen für den Einsatz zum NO-Nachweis. Diese Methode ist potentiell interessant, da sie zum einen eine kostengünstige Alternative zu bestehenden Systemen darstellt, zum anderen eine Detektion unter Atmosphärendruck ermöglichen soll. Perspektivisch könnte solch eine Apparatur zum NO-Nachweis in Abgasen von Kraftfahrzeugen verwendet werden. Das generelle Prinzip ist dabei, analog zu den bereits vorgestellten LIF-Messungen, das einer Absorptions-

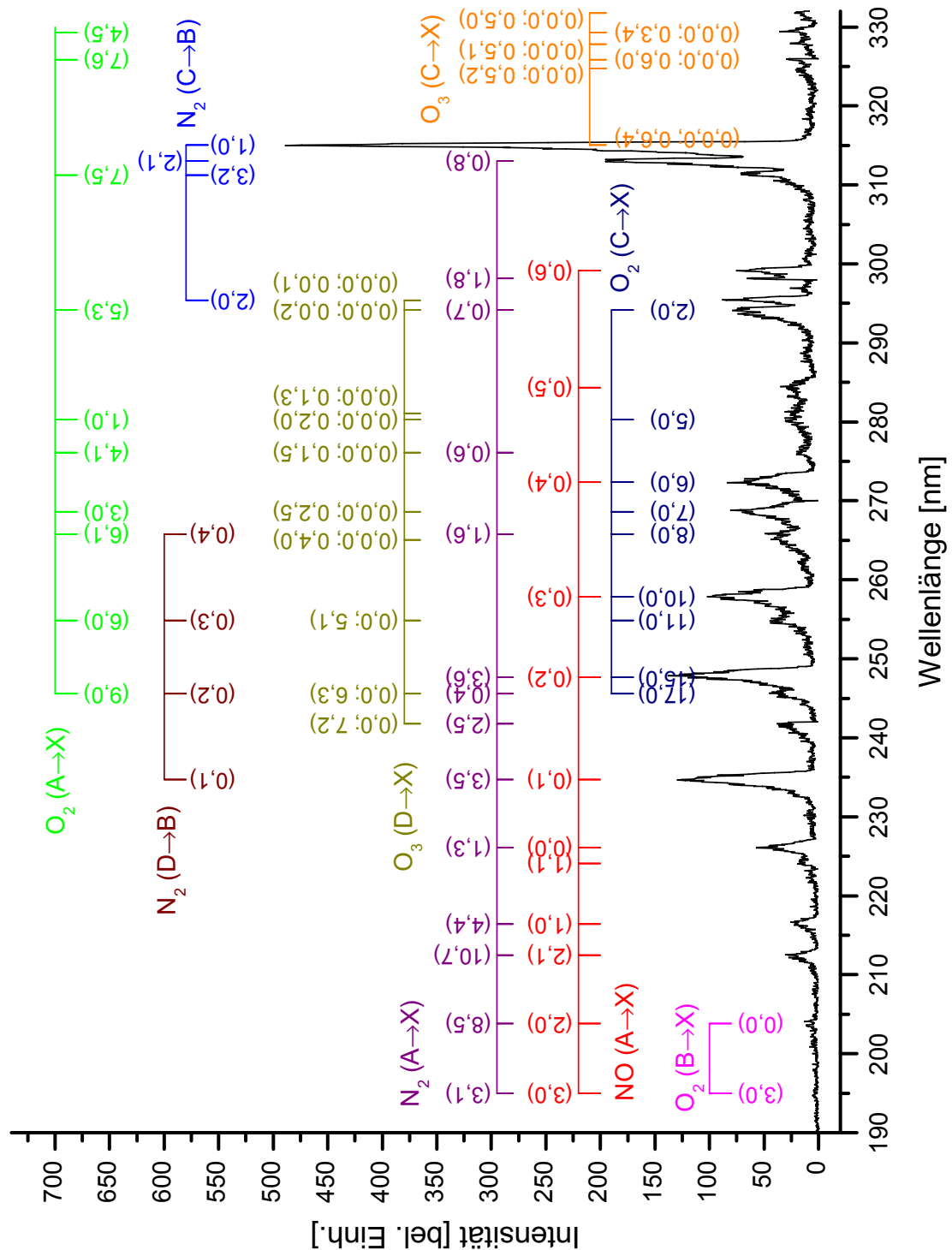
spektroskopie. Statt eines durchstimmbaren Farbstofflasers als Anregungslichtquelle wird hier eine Spektrallampe verwendet. In dieser wird mit Hilfe eines hochfrequenten Wechselstroms (13,56 MHz, 120 W) ein nicht-thermisches Plasma gezündet und aufrechterhalten. Das Emissionslicht der Lampe wird nach dem Durchlaufen eines Choppers in die Messkammer fokussiert und als Anregungslichtquelle verwendet.

Generell teilt man Plasmen grob in thermische Plasmen und nicht-thermische Plasmen ein. Ein Plasma besteht dabei aus Elektronen, Ionen und Neutralgas, wobei die jeweilige Dichte der Spezies eine charakteristische Größe darstellt. Zudem ist der Ionisierungsgrad von Bedeutung bei der Charakterisierung eines Plasmas. Bei einem thermischen Plasma stehen alle relevanten Spezies im Gleichgewicht und besitzen die gleiche Temperatur. Beispiele hierfür sind Bogenentladungen und Funkenentladungen, bei denen Temperaturen zwischen 1000 und 50000 K auftreten [201]. Liegen Ionisierungsgrade nahe 1 vor, so wird von einem starken Plasma gesprochen. Die in dieser Arbeit verwendeten Spektrallampen basieren auf einer Glimmentladung mit einem Ionisierungsgrad von etwa  $10^{-7}$  [202]. Es handelt sich hierbei um ein nicht-thermisches Plasma, in dem die Neutralgastemperatur relativ niedrig ist gegenüber der Elektronengastemperatur des Systems. Hervorgerufen werden nicht-thermische Plasmen unter anderem durch hochfrequente Wechselströme, was auch in den hier vorgestellten Arbeiten genutzt wurde. Es muss zunächst eine erhöhte Zündspannung  $U_Z$  an das System angelegt werden, damit ein Plasma gezündet werden kann. Die anschließend notwendige Spannung zur Aufrechterhaltung des Plasmas ist dann wesentlich geringer. Beschrieben wird die notwendige  $U_Z$  durch das Paschen-Gesetz:

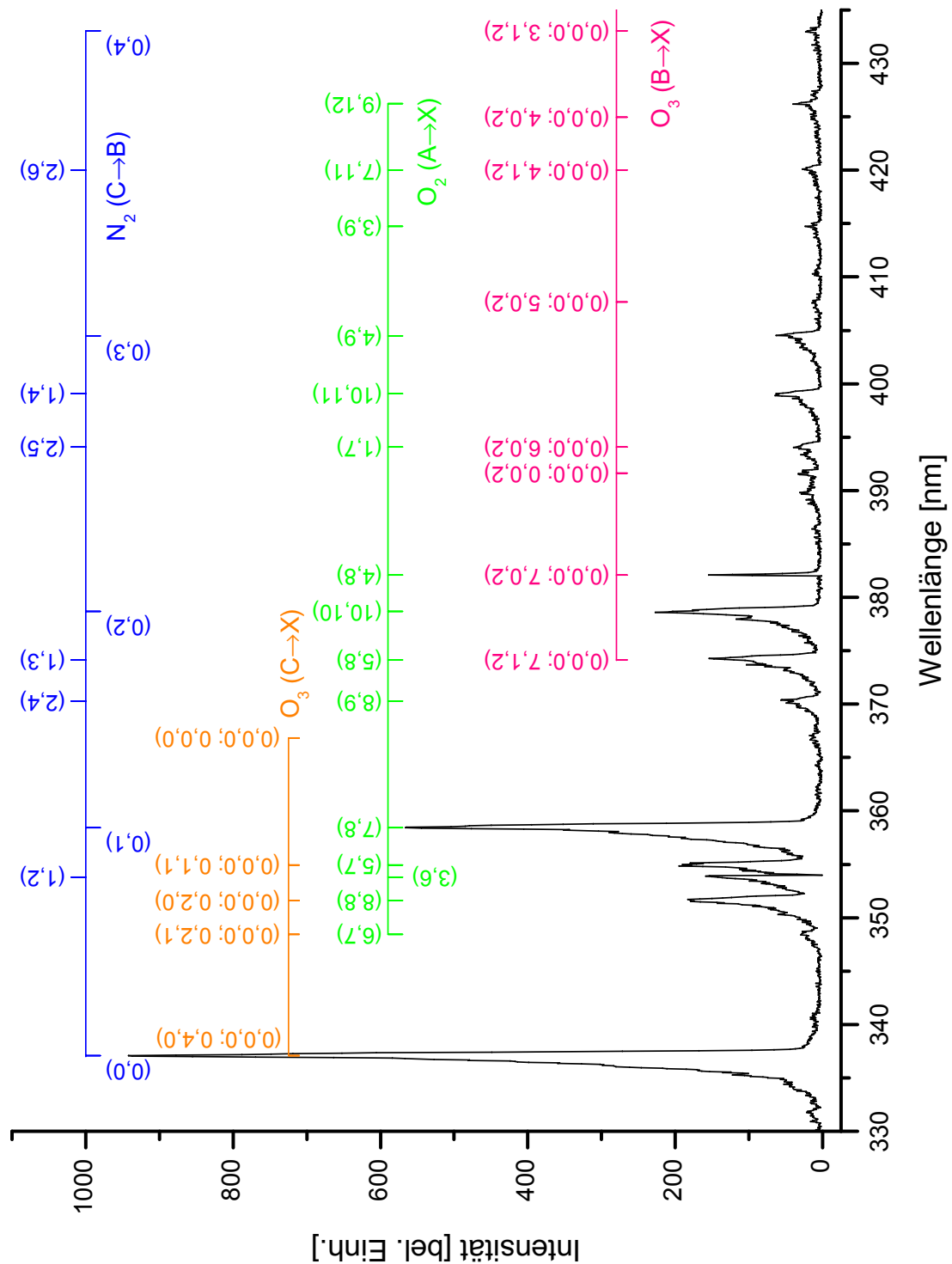
$$U_Z = \frac{B \cdot d \cdot p}{C + \ln(d \cdot p)} \quad (5.30)$$

Hierbei ist  $p$  der Druck des zu zündenden Systems und  $d$  der Elektrodenabstand. Letzterer beträgt für diese Arbeit 15 mm. Die Konstanten  $B$  und  $C$  können empirisch ermittelt werden und sind stoffspezifisch. Für das hier verwendete System ergibt sich  $B = 83 \pm 11$  und  $C = -0,5 \pm 0,3$  [129].

Zur Charakterisierung des Experiments wurden zunächst Emissionsspektren der Spektrallampen unterschiedlicher Innenluftdrücke bestimmt. Die Aufnahmen wurden mit einer ICCD-Kamera (LaVision - FlameStar 2F) gemacht. Dazu wurde das Licht der Spektrallampe zunächst über eine Linse gebündelt, anschließend über einen Lichtleiter in einen Monochromator (Jobin-Yvon Triax - MARS99/61) geleitet und schließlich von der Kamera detektiert. Der Monochromator mit einem holographischen Gitter (1200 Linien pro mm) kann bei einer Auflösung von 0,06 nm einen Wellenlängenbereich von 190 nm bis 1200 nm auftrennen. Darauf abgestimmt verwendet die ICCD-Kamera eine Photokatode für die Detektion zwischen 200 nm und 800 nm. Die Auswertung der Daten erfolgt mit der Software LaVision DaVis 5.4.4. Zwei Teile des aufgezeichneten Spektrums für 120 W werden in den Abbildungen 5-51 und 5-52 dargestellt. Das Original-Messsignal wurde mit einem FFT Tiefpassfilter (2 Hz) gefiltert. Dabei ist



**Abb. 5-51:** Emissionsspektrum einer mit Luft gefüllten Spektrallampe zwischen 190 nm und 332 nm für eine Leistung von 120 W des Anpassungsnetzwerkes.



**Abb. 5-52:** Emissionsspektrum einer mit Luft gefüllten Spektrallampe zwischen 330 nm und 435 nm für eine Leistung von 120 W des Anpassungsnetzwerkes.

eine Vielzahl von Emissionslinien zu erkennen, von denen die wichtigsten in den Abbildungen angegeben sind. Hierzu gehören die folgenden Systeme [203–213]:

- Verschiedene Systeme des  $A^2\Sigma^+(v') \rightarrow X^2\Pi_{0,5}(v'')$ , welche für die Untersuchungen in diesem Abschnitt maßgebend sind und im Folgenden noch diskutiert werden
- Verschiedene Übergänge des  $O_2$  wie  $X^3\Sigma_g^- \leftarrow B^3\Sigma_u^-$  (Schumann-Runge System),  $X^3\Sigma_g^- \leftarrow A^3\Sigma_u^+$  (Herzberg I System) und  $X^3\Sigma_g^- \leftarrow c^1\Sigma_u^-$
- Übergänge im  $N_2$  von  $X^1\Sigma_g^+ \leftarrow A^3\Sigma_u^+$  (Vegard-Kaplan System, welches lediglich in Entladungsspektren auftritt),  $B^3\Pi_g \leftarrow C^3\Pi_u$  und  $B^3\Pi_g \leftarrow D^3\Sigma_u^+$
- Übergänge im  $O_3$ , beispielsweise Hartley, Huggins und Chappuis Banden

Die Bildung von NO in Hochfrequenz-Gasentladungen der Luft und die anschließend folgende Relaxation beinhaltet in erster Linie die folgenden Prozesse [214, 215]:



Das angeregte NO relaxiert dann unter Emission der in Abbildung 5-51 angegebenen Übergänge. Diese können anschließend zur Anregung von NO in der Messkammer genutzt werden. Wie bereits angedeutet, wurde eine Vielzahl von Lampen unterschiedlichen Innendrucks verwendet. Das Auswahlkriterium für die Wahl der am besten geeigneten Lampe zum NO Nachweis war dabei in erster Linie die Intensität des Emissionsspektrums (zudem führen evtl. noch in der Lampe befindliche Verunreinigungen zu einer Veränderung der Emissionsintensität bestimmter Linien). In der Abbildung 5-53 ist ein kleiner Bereich des Spektrums für verschiedene Lampendrucke aufgezeichnet worden. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind dabei einige vermessene Drücke weggelassen worden. Prinzipiell ist aber der Trend zu beobachten, dass mit steigendem Druck auch die Emissionsintensität im Bereich der NO-Übergänge zunimmt. Abbildung 5-54 zeigt schließlich die Intensitäten ausgewählter Emissionslinien bei den Wellenlängen 226 nm, 235 nm, 242, nm und 248 nm aufgetragen gegen unterschiedliche Leistungen des hochfrequenten Wechselstroms. Das Optimum liegt demnach etwa bei 120 W. Diese Leistung und die Spektrallampe mit 19,99 mbar Innendruck wurden für die folgenden Messungen verwendet.

Bei einer Raumtemperatur von ca. 300 K befindet sich NO zu 99,998 % im Vibrationsgrundzustand  $v''=0$ , das Niveau  $v''=1$  ist nur sehr schwach populiert. Für die Anregung von NO sind



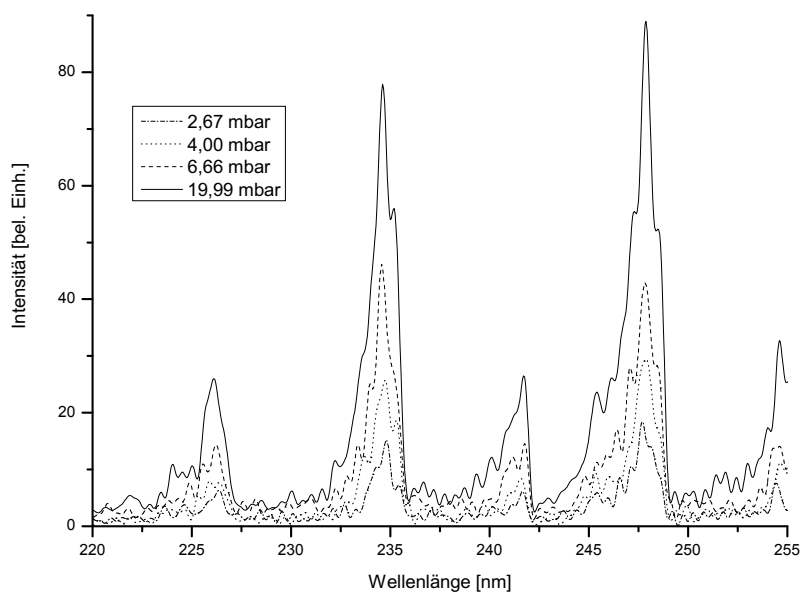


Abb. 5-53: Emissionsspektrum einer mit Luft befüllten Spektrallampe zwischen 220 nm und 255 nm bei unterschiedlichen Fülldrücken.

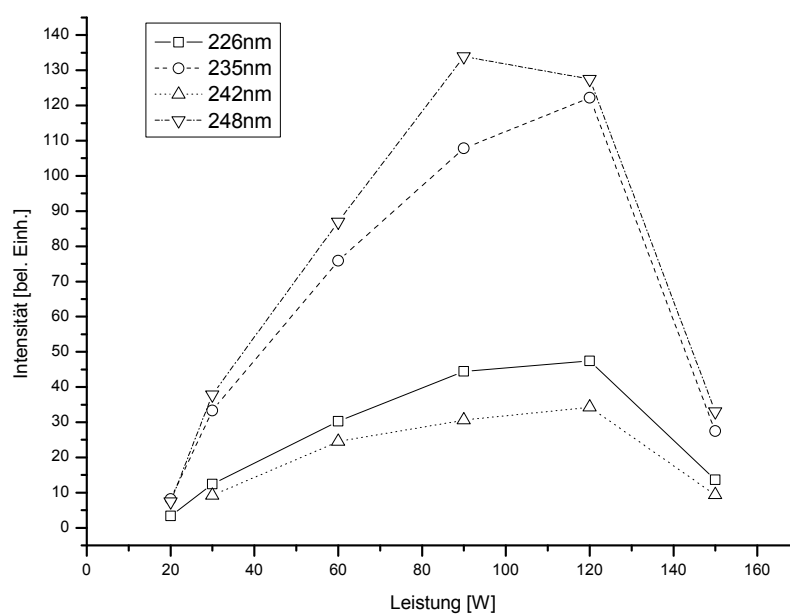
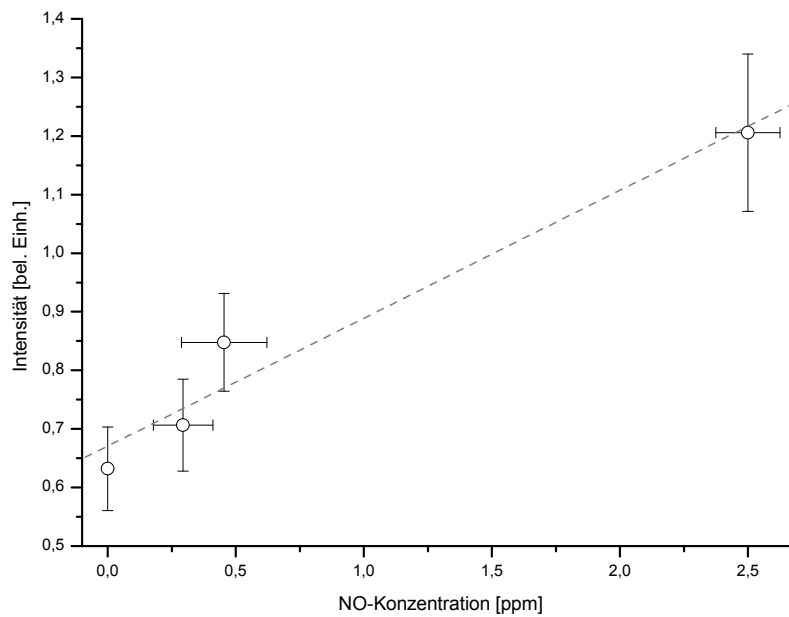


Abb. 5-54: Intensität ausgewählter Emissionslinien bei unterschiedlichen Leistungen des Anpassungsnetzwerkes



**Abb. 5-55:** NO-Verdünnungsreihe unter Verwendung einer Spektrallampe. Die Messung wird im Text ausführlich beschrieben.

folglich die Anregungswellenlängen 236,6 nm, 226,5 nm, 224,1 nm, 215,1 nm, 213,1 nm und 204,9 nm für die Anregung von  $X^2\Pi_{\Omega}(v'' = 0, 1)$  zu  $A^2\Sigma^+(v')$  von Bedeutung. Unter der Verwendung des bereits beschriebenen experimentellen Aufbaus wurde eine Verdünnungsreihe für NO mit  $N_2$  bei Atmosphärendruck aufgenommen. Diese ist in der Abbildung 5-55 dargestellt. Jede Konzentration ist über 6000 Messpunkte (Rotationen des Choppers) gemittelt worden. Die Detektion erfolgte mit einem Photomultiplier, das Auslesen des Messsignals über ein digitales Oszilloskop. Die Verdünnung erfolgte mit dem bereits für NO-Messungen vorgestellten Massenflusssystem bestehend aus 2 GFR. Da die Geräte nur bestimmte Minimalflüsse einstellen können und für die Erzeugung geringer Konzentrationen im unteren ppb-Bereich und niedriger ausgelegt sind, konnten für den hier betrachteten Konzentrationsbereich nur wenige Messpunkte aufgezeichnet werden. Die Messung für 0 ppm entspricht reinem  $N_2$ , die für 2,5 ppm der unverdünnten Probegasmischung von NO in  $N_2$ . Die beobachtete Detektionsgrenze liegt bei etwa 0,7 ppm. Für eine exaktere Aussage müssten mehr Messpunkte unterschiedlicher Konzentration aufgezeichnet werden. Es ist aber ein deutlicher Unterschied zwischen 0 ppm und 2,5 ppm zu erkennen. Daher lässt sich die hier vorgestellte Methode bis in diesen Konzentrationsbereich nutzen. Für Abgasuntersuchungen, bei denen Konzentrationen im unteren ppb-Bereich vorkommen, ist diese Methode aber so nicht geeignet und bedarf weiterer Optimierung. Diese kann beispielsweise durch eine Reduzierung des Streulichtes aus der Messkammer (aufgrund der hohen Drücke in der Messzelle spielt Streulicht eine wichtige Rolle) und die Verwendung eines geeigneten spek-

tralen Filtersystems erreicht werden. Generell sollte hier aber nur die prinzipielle Machbarkeit des experimentellen Aufbaus untersucht werden, so dass keine weiteren Bemühungen zur Optimierung der Methode angestellt wurden.

## 5.2 Schwefeldioxid

Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur zum Nachweis von NO soll im Folgenden auf die Tauglichkeit für einen potentiellen SO<sub>2</sub> Nachweis hin untersucht werden. Dazu wird zunächst nach geeigneten Übergängen gesucht und anschließend über eine Verdünnungsreihe die Nachweisgrenze bestimmt. Angeregtes SO<sub>2</sub> fluoresziert breitbandig zwischen 240 nm und 420 nm mit maximaler Emission bei etwa 320 nm [117]. Generell ist anzumerken, dass der zuvor vorgestellte Langpassfilter sicherlich besser zur Detektion geeignet ist als der Bandpassfilter, da ersterer nahezu den gesamten Bereich der breitbandigen Fluoreszenz passieren lässt. Problematisch bei dessen Verwendung ist lediglich das hohe Rauschsignal, was schon für die Detektion von NO diskutiert wurde. Daher wird im Folgenden der Bandpassfilter verwendet. Zudem soll geprüft werden, ob evtl. Absorptionsbanden von SO<sub>2</sub> den Nachweis von NO beeinflussen können.

### 5.2.1 Absorptionsspektren von Schwefeldioxid

Eine Übersicht über den geeigneten spektralen Bereich zur SO<sub>2</sub> Detektion zwischen 217,5 nm und 232,5 nm gibt die Abbildung 5-56. Die Absorptionsquerschnitte stammen von FREEMAN et. al. [216] bzw. wurden entnommen aus der Datenbank des Max-Planck Instituts [217]. Diese Daten wurden bei einer Temperatur von 213 K aufgezeichnet, die Auflösung beträgt 0,002 nm. Die Benennung einiger Banden gemäß  $(v_1, v_2, v_3) - (0, 0, 0)$  wurden von BRAND et al. übernommen [218]. Für Wellenlängen über 232 nm sind die Absorptionsquerschnitte zu gering und daher unattraktiv für einen Nachweis. Da unter 219,2 nm Prädissoziation stattfindet sind Absorptionsspektren unterhalb dieser Wellenlänge ebenfalls relativ schwach. Zudem ist die Frequenzverdopplung des  $\beta$ -Bariumborat-Kristalls der verwendeten Apparatur zunehmend ineffektiv für kleine Wellenlängen. Die Abbildung 5-57 zeigt ein vermessenes Spektrum im Bereich von 220,3 nm bis 222,0 nm. Das Spektrum wurde bei einer Temperatur von 300 K aufgezeichnet. Es wurden jeweils Bereiche von 0,4 nm vermessen und anschließend zusammengesetzt, um einen Energieabfall durch Strahlversetzung des Anregungslichtes aufgrund des Scanvorgangs zu vermeiden. Gemessen wurde mit dem Photomultiplier Hamamatsu R3788 bei einer Betriebsspannung von 600 V und spektraler Filterung durch den Langpassfilter. Der Strahl des Anregungslichtes wurde auf einen Durchmesser von 1 mm mit einer Iris eingengt. Ein sphärischer Spiegel in der Messkammer kam nicht zum Einsatz. Aufgrund der kurzen Lebensdauer des angeregten SO<sub>2</sub> von 40 ns [117] wurde eine Gate-Zeit von  $t_G = 400$  ns verwendet, die Delay-Zeit  $t_D$  betrug 0 ns. Während der Messung lag an der Messzelle ein Fluss von 10 sccm/min. einer 4,88 ppm SO<sub>2</sub> in

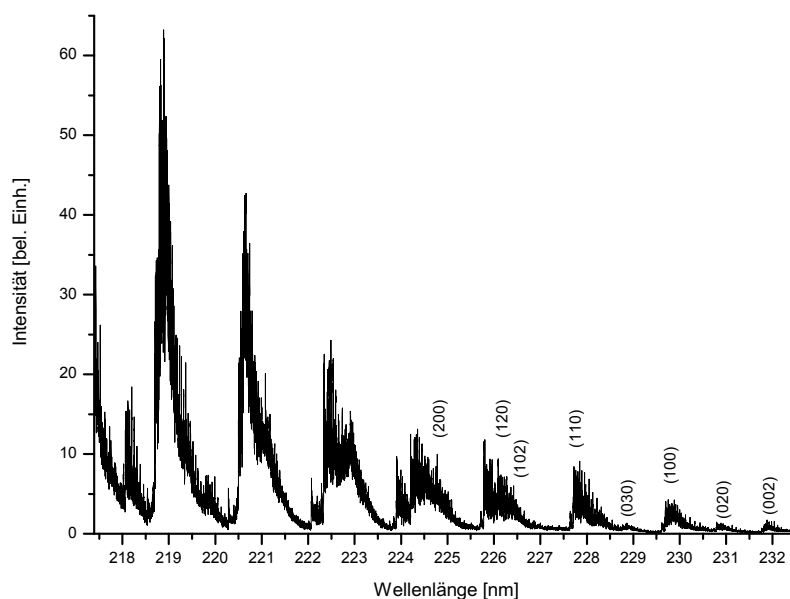


Abb. 5-56: Absorptionsspektrum von  $\text{SO}_2$  im Bereich zwischen 217,5 nm und 232,5 nm [216, 217].

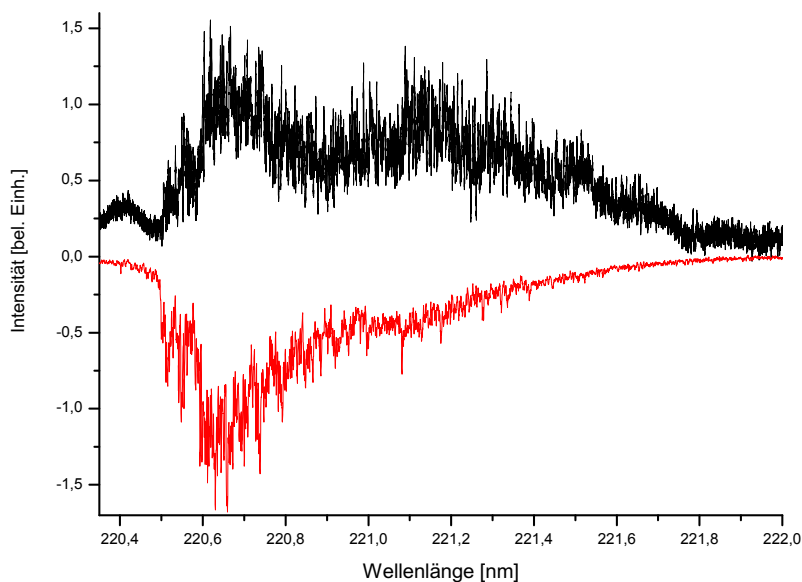
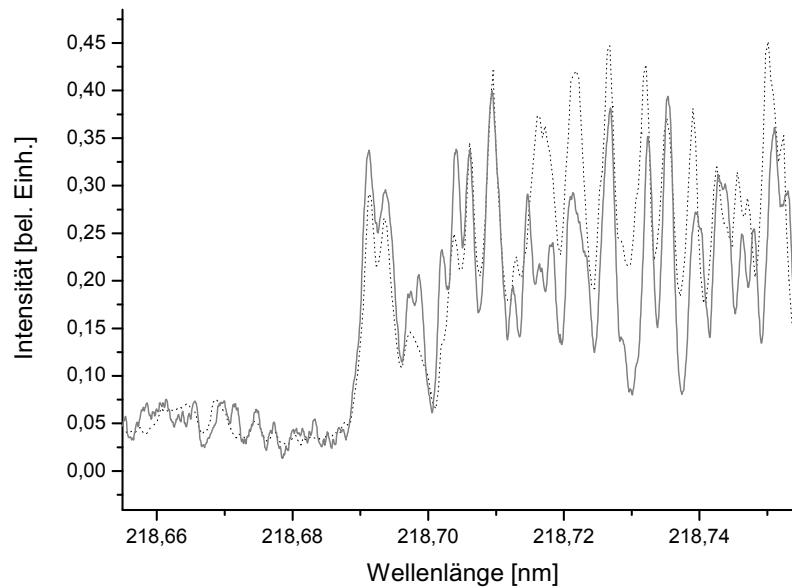


Abb. 5-57: Gemessenes LIF-Spektrum bei 298 K von  $\text{SO}_2$  im Bereich zwischen 220,3 nm und 222,0 nm. Zum Vergleich wird im negativen Teil des Graphen eine Messung von FREEMAN bei 213 K gezeigt [216, 217].

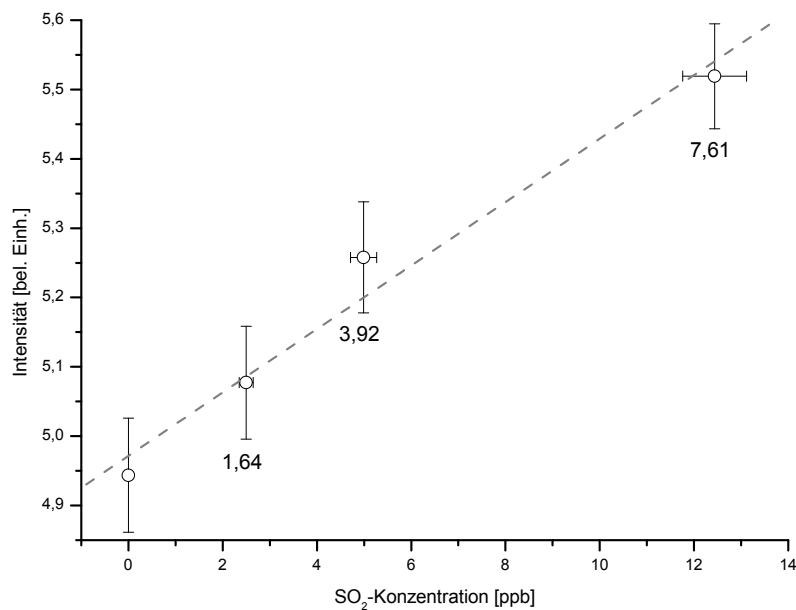


**Abb. 5-58:** Gemessenes LIF-Spektrum bei 298 K von SO<sub>2</sub> im Bereich zwischen 218,65 nm und 218,75 nm in grau. Die schwarze gepunktete Linie ist eine Messung von FREEMAN bei 213 K [216, 217].

N<sub>2</sub> Probegasmischung an. Der negative Abschnitt der Abbildung 5-57 zeigt zum Vergleich das von FREEMAN et al. aufgezeichnete Spektrum bei 213 K in diesem Wellenlängenbereich. Prinzipiell besteht eine große Ähnlichkeit zwischen den verglichenen Spektren. Abbildung 5-58 zeigt einen Ausschnitt aus dieser Messung im Bereich von 218,65 nm bis 218,75 nm in grau, um den Vergleich zu verdeutlichen. In diesem Fall ist die 213 K Messung von FREEMAN et al. ebenfalls positiv als schwarze gepunktete Linie dargestellt. Zur Durchführung einer Verdünnungsreihe wurde ein intensiver Übergang dieses Bereichs gewählt.

### 5.2.2 Nachweisgrenze

Zur Bestimmung einer Nachweisgrenze für die Detektion von SO<sub>2</sub> mit der verwendeten LIF-Apparatur wird die Probegasmischung der Konzentration 4,88 ppm SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> sukzessive herunterverdünnt, bis das erhaltene Signal das Rauschlevel für die Vermessung von reinem N<sub>2</sub> erreicht. Die Detektionsgrenze entspricht einem S/N-Verhältnis von 2. Die Verdünnung wird analog zu Messungen des NO durch den Einsatz zweier GFR durchgeführt, gemäß den Beschreibungen im experimentellen Aufbau. Abbildung 5-59 zeigt die Verdünnungsreihe. Der Fehler in der Konzentration resultiert aus den Einzelfehlern der beiden verwendeten GFR sowie aus dem Fehler der Konzentration der SO<sub>2</sub> Probegasmischung ( $4,880 \pm 0,098$  ppm, zertifiziert durch den Hersteller: Linde Group). Der Fehler der Intensität wird über die Mittelung vieler Einzel-



**Abb. 5-59:** Verdünnungsreihe für SO<sub>2</sub>. Unter dem jeweiligen Messpunkt ist das S/N-Verhältnis angegeben.

messungen erhalten. In der Abbildung ist das jeweilige S/N-Verhältnis unter dem Messpunkt angegeben. Die Nachweisgrenze für S/N=2 liegt bei ca. 3 ppb.

Mit der verwendeten Apparatur ist somit auch der selektive Nachweis von SO<sub>2</sub> möglich. Dieser kann sowohl wie zuvor geschildert dynamisch als auch statisch erfolgen. Die ermittelte Nachweisgrenze mit 3 ppb ist aber nicht optimal. Der Grund ist, dass die Apparatur sehr speziell für den Nachweis von NO ausgelegt ist. Mit entsprechenden Filtersystemen und Optimierung auf den SO<sub>2</sub>-Nachweis sollten Nachweisgrenzen um die 5 ppt bei entsprechender Mittelungszeit zu erreichen sein [117]. Zudem besteht mit dem hier verwendeten Filtersystem das Problem, dass sehr viel Streulicht vom Photomultiplier detektiert wird. Durch die kurze Lebensdauer des SO<sub>2</sub> Fluoreszenzsignals um die 40 ns ist es kaum möglich, Streulicht des Anregungspulses über eine Delay-Zeit von der Messung auszuschließen. Eine Verlängerung der Delay-Zeit geht immer mit einer starken Verringerung der Fluoreszenz einher. Da die Detektion von SO<sub>2</sub> relativ ineffektiv ist, wird der selektive Nachweis von NO Isotopologen aber nicht beeinflusst. Im Vergleich zum NO sind die SO<sub>2</sub> Banden relativ schwach und können in NO-Spektren nicht beobachtet werden. Dies trifft sowohl für Atemmessungen als auch für Umgebungsluftmessungen zu.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war die Empfindlichkeitssteigerung des selektiven NO-Nachweises der Isotopologe  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  mittels Laserinduzierter Fluoreszenz zum Einsatz in Markierungsexperimenten.

Hierzu wurde zunächst auf die Optimierung der verwendeten Messapparatur eingegangen. Die in der Messkammer entstehende Fluoreszenz wurde mithilfe einer Detektionsoptik eingesammelt. Neben dem Einsatz einer Sammellinse zum Einbringen der Fluoreszenz in die Detektionsoptik wurde zusätzlich die Verwendung eines sphärischen, aluminiumbeschichteten Spiegels auf der Rückseite der Messkammer untersucht. Dieser sammelte zusätzlich Fluoreszenz (und Streulicht) aus dem Anregungsvolumen ein und leitete diese in die Detektionsoptik. Das S/N-Verhältnis des Signals ändert sich dadurch nicht. Allerdings ist es bei sehr geringen NO-Konzentrationen notwendig überhaupt Fluoreszenzphotonen für den Nachweis einzufangen, so dass letztlich zur Verbesserung der Nachweisgrenze der Einsatz des Spiegels vorteilhaft ist.

Da das S/N-Verhältnis eine charakteristische Größe für die Güte eines verwendeten Bauteils darstellt, wurden unterschiedliche Bestandteile der Apparatur diesbezüglich untersucht. Für die vorgestellten Messungen kamen zwei unterschiedliche spektrale Filter zur Diskriminierung unerwünschter Wellenlängen zum Einsatz. Es konnte gezeigt werden, dass der Langpassfilter prinzipiell mehr Licht der erwünschten NO-Fluoreszenz passieren lässt und damit besser für den Nachweis geringer NO-Konzentrationen geeignet ist. Dieser Filter wurde in Kombination mit einem solar-blind Photomultiplier betrieben, um langwelliges Streulicht von der Detektion auszuschließen. Bezüglich des Anregungslichtes transmittierte der Langpassfilter aber mehr Streulicht als der Bandpassfilter. Für intensive Signale von hohen NO-Konzentrationen im ppb-Bereich stellte sich somit heraus, dass aufgrund der hohen Lichtintensität der Photomultiplier schnell erblindete und als Folge dessen unzuverlässig arbeitete. Für hohe NO-Konzentrationen bot sich daher die alternative Verwendung eines Bandpassfilters an. Dieser transmittierte generell weniger Fluoreszenzlicht, blockte aber störende Streustrahlung und Licht des Anregungslasers besser ab. Die Wahl des geeigneten Systems richtet sich folglich nach der zu erwartenden NO-Konzentration der untersuchten Probe. Bezüglich der Betriebsspannung der verwendeten Photomultiplier unter Einsatz des Bandpassfilters stellte sich heraus, dass für geringe NO-

Konzentrationen hohe Spannungen um die 1300 V verwendet werden sollten, um ein optimales S/N-Verhältnis zu erzielen. Für höhere Konzentrationen führten hingegen geringere Spannungen zu besseren S/N-Verhältnissen. Der Langpassfilter sollte hingegen generell bei niedrigen Photomultiplier-Spannungen um die 800 V betrieben werden.

Das von der Detektionsoptik eingesammelte Fluoreszenzlicht wurde vor dem Eintritt in den Photomultiplier noch durch eine Blende geschickt, um Streulicht aus den Randbereichen der Optik abzublocken. Daher wurden Loch- und Schlitzblenden mit jeweils unterschiedlichem Durchmesser untersucht. Dabei zeigt sich, dass das S/N-Verhältnis mit sinkendem Durchmesser steigt. Dennoch war für die Detektion geringer NO-Mengen eine maximale Reduzierung des Durchmessers nicht möglich, weil dadurch die Menge detektierbarer Fluoreszenz drastisch sank. Es galt also, je nach Einsatzbereich, einen Kompromiss zwischen Streulichtminimierung und Fluoreszenzlichtmaximierung zu finden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde eine runde Lochblende mit einem Durchmesser von 2,5 cm verwendet. Anschließend stellte sich die Frage, wie lange das Fluoreszenzsignal von der Datenverarbeitung aufgezeichnet werden soll. Die exponentiell abfallende Fluoreszenzintensität nach der Anregung des Probevolumens durch den Anregungslaser dauert theoretisch unendlich lange an. Praktisch wurde die Messung von einem Untergrundsignal begleitet, welches zum Ende der Fluoreszenzabfallkurve dominiert. Ein optimales Zeitfenster sammelt folglich eine maximale Menge an Fluoreszenzlicht ein, ist aber möglichst kurz, um Einflüsse des Signalhintergrundes zu minimieren. Generell wurde das beste S/N-Verhältnis für ein Zeitfenster von ca. 220 ns gefunden. In der Praxis kamen, je nach verwendetem Übergang des AX-Systems und Probedruck in der Messkammer, Zeitfenster zwischen 200 ns und 400 ns zum Einsatz. Für das BX-System mit einer relativ langen natürlichen Lebensdauer um die  $1,8 \mu\text{s}$  sind Zeitfenster in der Größenordnung der Lebensdauer verwendet worden.

Die spektrale Breite des Anregungslasers ist eine wichtige Größe zur Beurteilung, inwiefern zwei benachbarte Übergänge gerade noch getrennt voneinander beobachtet werden können. Dieser Aspekt ist insbesondere für den isotopenselektiven Nachweis von Bedeutung. Die Bandbreite hängt dabei von der Kalibrierung des Anregungslasers ab. Die Bestimmung der Bandbreite erfolgte über zwei unterschiedliche Methoden. Zum einen wurde ein Fabry-Perrot-Etalon verwendet, um über das nach Einstrahlen der Anregungswellenlänge erzeugte Interferenzmuster die Bandbreite zu berechnen. Diese betrug 8,7 GHz. Alternativ ist ein einzelner spektraler Übergang herangezogen worden, an den eine Gauß-Kurve angefitet wurde. Aus der Halbwertsbreite des Fits ist anschließend die Bandbreite des Anregungslasers zu 7,35 GHz berechnet worden. Die gesamte Breite des Übergangs setzt sich dabei zusammen aus der natürlichen Linienverbreiterung, der Dopplerverbreiterung, der Stoßverbreiterung und schließlich aus der Breite des Anregungslasers. Beide ermittelten Werte lagen nahe an der Herstellerangabe des Lasers von 6



GHz. Die Bandbreite war somit nahezu optimal eingestellt und eignete sich daher gut für den isotopenselektiven Nachweis von NO.

Adsorption und Desorption von NO an der Wand der Messkammer beeinflussen die NO-Konzentration in der Gasphase von Proben. Eine Untersuchung zum Verhalten zeigte, dass dieser Effekt eine Rolle bei der Vermessung stationärer Proben spielte. Wurde hingegen, wie dies für die meisten Untersuchungen der Fall war, mit dynamischen Proben im Durchfluss gearbeitet, so war dieser Effekt zu vernachlässigen und beeinflusste die Ergebnisse nur unbedeutend.

Hinsichtlich des isotopenselektiven Nachweises wurden unterschiedliche spektroskopische Systeme von NO untersucht. Zunächst ist ein Vergleich zwischen den Übergängen  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  und  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  dargestellt worden. Bezüglich der während der Messung detektierbaren Fluoreszenz sind beide Systeme in etwa gleich effektiv. Aufgrund des höheren Vibrationsniveaus bei einer Anregung des  $A^2\Sigma^+(v' = 1)$ -Zustandes ist hier aber zu erwarten, dass die Bandenursprünge der einzelnen Isotopologe von NO stärker gegeneinander verschoben sind, was die Anregung attraktiver bezüglich einer isotopenselektiven Untersuchung macht. Untersucht wurden die Isotopologe  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ . Für den interferenzfreien Nachweis war es wichtig, dass einzelne Übergänge der Isotopologe getrennt voneinander vorliegen. Auf der Suche nach geeigneten Übergängen sollte hierzu zunächst eine Simulation der Spektren durchgeführt werden, für die spektroskopische Konstanten des Grundzustandes und des angeregten Zustandes benötigt werden. Für den  $A^2\Sigma^+(v' = 1)$ -Zustand von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  sind aber nur sehr wenige Konstanten bekannt und diese sind relativ ungenau. Daher ist ein alternativer Ansatz verwendet worden.

Im interessanten Wellenlängenbereich ist eine REMPI Apparatur verwendet worden. Diese war in der Lage, Spektren der einzelnen Isotopologe relativ gut getrennt voneinander aufzuzeichnen. Hierbei wurde nach der Ionisation von NO ein Flugzeit-Massenspektrometer verwendet, um die Isotopologe unterschiedlicher Masse selektiv zu detektieren. In dieser Arbeit sind mehrere Bereiche, die mit der geschilderten REMPI Apparatur untersucht wurden, vorgestellt. Generell war ein Problem bei diesen Messungen, dass das Hauptisotopolog  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  in ca. 270-fach höherer Konzentration vorliegt als  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und in etwa 500-fach höherer Konzentration als  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ , wenn man von einer natürlichen Isotopenverteilung der Isotopologe in der Probe ausgeht. Die somit im Vergleich sehr intensiven Übergänge des Hauptisotopologs überlagern dadurch meist die für diese Arbeit interessanten Übergänge von  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ . Nur in einigen wenigen Bereichen, in denen keine Hauptisotopolog-Übergänge vorhanden sind, konnte eine Beobachtung der anderen Isotopologe erfolgen. Nachdem diese spektroskopischen Fenster ausfindig gemacht wurden, sind dieselben Bereiche schließlich mit der LIF Apparatur untersucht worden. Über die Lage der gemessenen Übergänge konnten schließlich spektroskopische Konstanten für alle 3 Isotopologe berechnet werden. Neu bestimmt wurden die Konstanten B,  $\gamma$  und D für den Zustand  $A^2\Sigma^+(v' = 0)$  des Isotopologs  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ . Die so gefundenen Übergänge wurden zudem

für den selektiven NO-Nachweis verwendet. Die ermittelten Nachweisgrenzen betrugen 0,8 ppt für  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  und 8,5 ppt für  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ . Damit konnte mit der vorgestellten Apparatur erstmals selektiv  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  in biologischen Proben in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden, was den Einsatz von  $^{18}\text{O}$ -markierten Substanzen für die NO-Forschung ermöglicht.

Zudem stellte sich bei den Untersuchungen heraus, dass das AX(1,0)-System weniger gut für den NO-Nachweis geeignet ist. Die hier erzielten Nachweisgrenzen waren wesentlich schlechter als für das AX(0,0)-System, insbesondere bei der Untersuchung biologischer Proben mit hohem Anteil an Quenchgasen. Dennoch konnten aufgrund der bereits erwähnten stärkeren Verschiebung der Bandenursprünge einzelne Isotopologe besser voneinander unterschieden werden. Insbesondere im langwelligen Bereich lagen große Bereiche vor, in denen selektiv nur ein Isotopolog beobachtet werden konnte. Dies ermöglichte einen genauen Fit der Simulation an das vermessene Spektrum und damit auch eine Berechnung exakter spektroskopischer Konstanten. Die Bestimmung der Konstanten wurde für alle Isotopologe des AX(1,0)-Systems durchgeführt und, soweit bereits vorhanden, mit der Literatur verglichen. Insbesondere für  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  konnten so exaktere Werte der Konstante D ermittelt werden.

Der Übergang  $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  im Wellenlängenbereich um die 215 nm wurde dabei vom sehr schwachen  $B^2\Pi_\Omega(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$  Übergang überlagert. Ein weiterer Bereich des BX(1,0)-Systems war dennoch interferenzfrei mit der LIF Apparatur zu beobachten. Für diesen Übergang sind nur sehr wenige spektroskopische Konstanten bekannt. Die in dieser Arbeit durchgeführte Analyse bestimmte mit Hilfe des aufgezeichneten Spektrums die Konstanten insbesondere für den angeregten Zustand  $B^2\Pi_\Omega(v' = 1)$ . Dazu wurden zunächst die  $\lambda$ -type doubling Konstanten des Zustandes bestimmt, da wegen der guten spektralen Auslösung der verwendeten Apparatur die Aufspaltung für hohe J direkt beobachtet werden konnte.

Zur Untersuchung unbekannter Proben ist letztlich die Kenntnis der absoluten NO Konzentration notwendig. Der Vergleich von Kalibrierkurven mit biologischen Proben ist diesbezüglich problematisch, da Quencheffekte aufgrund der unterschiedlichen molekularen Umgebung einen Vergleich ungenau machen. Der Effekt der strahlungslosen Desaktivierung und dessen Abhängigkeit vom Messkammer-Druck wurden diskutiert. Dabei wurde herausgestellt, dass die Kenntnis der Zusammensetzung einer untersuchten Probe notwendig ist, um dessen Quenchverhalten vorauszusagen. So führt beispielsweise die identische Menge an NO in einer Atemluftprobe und einer Umgebungsluftprobe zu unterschiedlich starken Fluoreszenzsignalen, was einen Vergleich untereinander erschwert. Zudem fand ein Vergleich zwischen den Systemen AX(0,0) und AX(1,0) statt, wobei vermutlich das Quenchen der Grund für die schlechtere Nachweisgrenze des AX(1,0)-Systems ist. Um das Problem des Quenchens zu umgehen, wurde zur Bestimmung einer absoluten Konzentration das Standardadditionsverfahren verwendet, bei dem für geringe NO-Konzentrationen die Umgebungsgaszusammensetzung unerheblich für das Ergebnis der Konzentrationsbestimmung ist.

Die strahlungslose Desaktivierung führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer angeregter Zustände. Dieser Effekt ist dabei auch abhängig von  $J$ . Für den Zweig  $^{\circ}P_{12}(J)$  des  $^{14}N^{18}O$  wurde diese Abhängigkeit näher untersucht. Dabei ist eine starke Änderung der Lebensdauer von  $J$  beobachtet worden was vermutlich auf eine Wechselwirkung zwischen den Zuständen  $A^2\Sigma^+(v' = 1)$  und  $B^2\Pi_{\Omega}(v' = 1)$  zurückzuführen ist.

Als konkretes Anwendungsbeispiel für den isotopenselektiven NO-Nachweis wurden Atemluftuntersuchungen und Messungen zur stressbedingten NO-Produktion von Pflanzen durchgeführt. Nach einer kurzen Vorstellung einzelner Exhalationsprofile von  $^{14}N^{16}O$  zur Veranschaulichung des Profilverlaufs wurden Exhalationsmessungen an den Isotopologen  $^{15}N^{16}O$  und  $^{14}N^{18}O$  gezeigt. Dabei ist jeweils selektiv ein Isotopolog auf einer zuvor bestimmten Wellenlänge angeregt worden. Die Messungen erfolgten mit Hilfe einer Atemmaske, welche über ein Massenflusssystem an die Messzelle angeschlossen war. Generell waren die Exhalationsprofile von  $^{15}N^{16}O$  und  $^{14}N^{18}O$  weniger ausgeprägt als das für das Hauptisotopolog der Fall war. Dies lag an der Tatsache, dass die vermessenen NO-Konzentrationen sehr gering waren und nahe der Detektionsgrenze lagen. Daher musste bei diesen Messungen eine Mittelung des Signals erfolgen, was schließlich zu einer Verringerung der zeitlichen Auflösung führte. Dennoch konnten einzelne Atemzüge klar erkannt werden, wodurch die vorgestellte Apparatur ideal für on-line Isotopolog-Messungen zum Einsatz bei Markierungsexperimenten geeignet ist.

Des Weiteren wurde der abiotische Stresseinfluss in Form von Wärme bzw. starker Lichteinstrahlung auf die NO-Produktion einer Pflanze vermessen. Während des gesamten Experiments ist die von der Außenwelt abgeschnittene Pflanze von einem konstanten Stickstoffstrom umspült worden, welcher anschließend über das Massenflusssystem in die Messzelle geleitet wurde um dort bezüglich des NO-Gehaltes untersucht zu werden. Für Pflanzen ist bekannt, dass stressbedingt NO als Mediator in der Pflanze gebildet wird. Teilweise scheint NO aus der Pflanze zu diffundieren, so dass der Effekt einer stressbedingten Erhöhung der NO-Produktion auch außerhalb der Pflanze gemessen werden kann. Weiter wurde ein Mechanismus vorgestellt, welcher die Bildung des NO über das Enzym Nitrat-Reduktase erklärt. Allerdings kann ein bakterieller Einfluss der NO-Produktion nicht ausgeschlossen werden.

Neben den Anwendungen von REMPI und LIF zum Nachweis von NO wurde in dieser Arbeit ein alternativer Ansatz zu NO-Konzentrationsbestimmungen beschrieben. Dieser sieht den Einsatz von Spektrallampen vor und ermöglicht Konzentrationsmessungen unter atmosphärischen Bedingungen. Generell wurde dabei die Machbarkeit dieser Methode untersucht und in ersten Experimenten eine Nachweisgrenze bestimmt. Analog zu dem bei LIF-Messungen verwendeten Anregungslaser wurde hierbei eine mit Luft gefüllte Spektrallampe verwendet. An diese ist ein hochfrequenter Wechselstrom angelegt worden, was zur Bildung eines nicht-thermischen Plasmas führte. Das Emissionsspektrum dieses Plasmas wurde nach dem Durchqueren eines Choppers in die Messkammer fokussiert und zur Anregung von NO verwendet. Die anschließend

auftretende Fluoreszenz ist über eine Detektionsoptik registriert worden. Nach einer Vorstellung des Emissionsspektrums der Spektrallampe im interessanten Spektralbereich und einer Zuordnung der vermuteten Linien wurde eine Untersuchung bezüglich des idealen Gasdrucks in der Spektrallampe durchgeführt. Dieser betrug ca. 20 mbar. Die optimale Leistung des Anpassungsnetzwerkes zur Generierung des hochfrequenten Wechselstroms wurde zu 120 W bestimmt. Die ermittelte Detektionsgrenze unter Verwendung von Spektrallampen betrug 700 ppb NO. Die Untersuchungen zeigten zwar, dass die vorgestellte Methode zum Nachweis von NO geeignet ist, dass aber die erreichbare Detektionsgrenze nicht konkurrenzfähig zu bereits bestehenden Methoden ist. Für eine Einsetzbarkeit beispielsweise zur Bestimmung von Automobil-Abgasen muss die Nachweisgrenze den unteren ppb-Bereich erreichen. Wenn die vorgestellte Methode weiter verbessert wird, ist diese Nachweisgrenze als durchaus realistisch einzustufen, und stellt eine kostengünstige Alternative zu bestehenden Methoden dar.

Abschließend ist die LIF-Apparatur im Wellenlängenbereich um die 220 nm auf die Eignung zum Nachweis von SO<sub>2</sub> hin untersucht worden. Der generelle Aufbau mit Messkammer und Detektionsoptik sowie Massenflusssystem war dabei bestehen geblieben. Das in der Messkammer befindliche SO<sub>2</sub> wurde mittels des Anregungslasers angeregt und die anschließend breitbandig auftretende Fluoreszenz von SO<sub>2</sub> detektiert. Dabei wurden zunächst über Variation der Anregungswellenlänge Spektren von SO<sub>2</sub> aufgezeichnet und mit der Literatur vermessen. So konnte sichergestellt werden, dass SO<sub>2</sub> interferenzfrei detektiert werden kann. Eine anschließend durchgeführte Verdünnungsreihe führte zu einer Nachweisgrenze von 3 ppb. Der Nachweis von NO wird durch SO<sub>2</sub> nicht beeinflusst.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die in dieser Arbeit behandelte LIF-Methode in Kombination mit dem flexiblen Massenflusssystem in der Lage ist, isotopenselektiv <sup>14</sup>N<sup>16</sup>O, <sup>15</sup>N<sup>16</sup>O und <sup>14</sup>N<sup>18</sup>O mit Detektionsgrenzen bis in den sub-ppt Bereich zu detektieren. Ein Nachweis von SO<sub>2</sub> ist analog möglich. Zudem kann der Einsatz von Spektrallampen generell zum Nachweis von NO verwendet werden.

# Kapitel 7

## Literaturverzeichnis

- [1] DELMAS, R. ; SERCA, D. ; JAMBERT, C.: Global inventory of  $\text{NO}_x$  sources. In: *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48 (1997), S. 51–60
- [2] DAVIDSON, A. ; KINGERLEE, W.: A global inventory of nitric oxide emissions from soils. In: *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48 (1997), S. 37–50
- [3] AKIYAMA, H. ; TSURUTA, H.: Nitrous oxide, nitric oxide, and nitrogen dioxide fluxes from soils after manure and urea application. In: *J. Environ. Qual.* 32 (2003), S. 423–431
- [4] MATSON, P.:  $\text{NO}_x$  emissions from soils and its consequences for the atmosphere and biosphere: critical gaps and research directions for the future. In: *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48 (1997), S. 1–6
- [5] ANDERSON, I. C. ; LEVINE, J. S.: Relative rates of nitric oxide and nitrous oxide production by nitrifiers, denitrifiers, and nitrate respires. In: *Appl. Environm. Microbiol.* 51 (1986), Nr. 5, S. 938–945
- [6] VELDKAMP, E. ; KELLER, M.: Fertilizer-induced nitric oxide emissions from agricultural soils. In: *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48 (1997), S. 69–77
- [7] HUNTRIESER, H. ; FEIGL, C. ; SCHLAGER, H. ; SCHRÖDER, F. ; GERBIG, C. ; VELT-HOVEN, P. van ; FLATOY, F. ; THÉRY, C. ; PETZOLD, A. ; HÖLLER, H. ; SCHUMANN, U.: Airborne measurements of  $\text{NO}_x$ , tracer species, and small particles during european lightning nitrogen oxides experiment. In: *Journal of Geophysical Research* 107 (2002)
- [8] CHO, K. D. ; PEIRCE, J. J.: Nitric oxide emissions from soils to lower levels of the troposphere. In: *Environmental Engineering Science* 22 (2005), Nr. 1, S. 46–57
- [9] JAEGLÉ, L. ; MARTIN, R. V. ; CHANCE, K. ; STEINBERGER, L. ; KUROSU, T. P. ; JACOB, D. J. ; MODI, A. I. ; YOBOUÉ, V. ; SIGHA-NKAMDJOU, L. ; GALY-LACAUX, C.: Satellite mapping of rain-induced nitric oxide emissions from soils. In: *J. Geophys. Res.* 109 (2004), Nr. D21310

- [10] HUTCHINSON, G. L. ; GUENZI, W. D. ; LIVINGSTON, G. P.: Soil water controls on aerobic soil emission of gaseous nitrogen oxides. In: *Soil Biology and Biochemistry* 25 (1993), Nr. 1, S. 1–9
- [11] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie, 4. Auflage*. New York : Walter de Gruyter Berlin, 1999
- [12] KAPS, C. ; KRIEGEL, R. ; VOIGT, I.: Entwicklung von Filterwerkstoffen für die NO<sub>x</sub>-freie Verbrennung. In: *Tagungsband zum Thüringer Werkstofftag*, 2001, S. 33–42
- [13] STUEHR, D. J.: Mammalian nitric oxide synthases. In: *Biochimica et Biophysica Acta* 1411 (1999), S. 217–230
- [14] PFEIFFER, S. ; MAYER, B. ; HEMMENS, B.: Stickstoffmonoxid: Die rätselhafte Chemie eines biologischen Botenstoffs. In: *Angew. Chem.* 111 (1999), S. 1824–1844
- [15] GROVES, J. T. ; WANG, C. C.-Y.: Nitric oxide synthase: models and mechanism. In: *Current Opinion in Chemical Biology* 4 (2000), S. 687–695
- [16] THOMAS, D. D. ; LIU, X. ; KANTROW, S. P. ; LANCASTER, J. R. J.: The biological lifetime of nitric oxide: Implications for the perivascular dynamics of NO and O<sub>2</sub>. In: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 98 (2001), Nr. 1, S. 355–360
- [17] TITHERADGE, M. A.: Nitric oxide in septic shock. In: *Biochimica et Biophysica Acta* 1411 (1999), S. 437–455
- [18] FENSKE, J. D. ; PAULSON, S. E.: Human breath emission of VOCs. In: *Journal of the Air & Waste Management Association* 49 (1999), S. 594–598
- [19] HÖGMAN, M. ; MERILÄINEN, P.: Extended NO analysis in asthma. In: *J. Breath Res.* 1 (2007), S. 8pp
- [20] HIMASHREE, G. ; DASS, D. ; BANERJEE, P. K. ; SELVAMURTHY, W.: Nitric oxide and the respiratory system. In: *Current Science* 85 (2003), Nr. 5, S. 607–614
- [21] SMITH, A. D. ; COWAN, J. O. ; BRASSET, K. P. ; HERBISON, G. P. ; TAYLOR, D. R.: Use of exhaled nitric oxide measurements to guide treatment in chronic asthma. In: *N. Engl. J. Med.* 352 (2005), Nr. 21, S. 2163–2173
- [22] MANOLI, A.: The diagnostic potential of breath analysis. In: *Clinical Chemistry* 29 (1983), Nr. 1, S. 5–15

- [23] AMANN, A. ; SCHMID, A. ; SCHOLL-BÜRGI, S. ; TELSER, S. ; HINTERHUBER, H.: Breath analysis for medical diagnosis and therapeutic monitoring. In: *Spectroscopy Europe* 17 (2005), Nr. 3, S. 18–20
- [24] DuBois, A. ; DOUGLAS, J. S. ; STITT, J. T. ; MOHSENIN, V.: Production and absorption of nitric oxide gas in the nose. In: *J. Appl. Physiol.* 84 (1998), Nr. 4, S. 1217–1224
- [25] GUO, F. H. ; COMHAIR, S. A. A. ; ZHENG, S. ; DWEIK, R. A. ; EISSA, N. T. ; THOMASSEN, M. J. ; CALHOUN, W. ; ERZURUM, S. C.: Molecular mechanisms of increased nitric oxide (NO) in asthma: Evidence for transcriptional and post-translational regulation of NO synthesis. In: *Journal of Immunology* 164 (2000), S. 5970–5980
- [26] TSOUKIAS, N. M. ; GEORGE, S. C.: A two-compartment model of pulmonary nitric oxide exchange dynamics. In: *American Physiological Society* (1998), S. 653–666
- [27] TSOUKIAS, N. M. ; TANNOUS, Z. ; WILSON, A. F. ; GEORGE, S. C.: Single-exhalation profiles of NO and CO<sub>2</sub> in humans: Effect of dynamically changing flow rate. In: *J. Appl. Physiol.* 85 (1998), Nr. 2, S. 642–652
- [28] GROB, N. M. ; DWEIK, R. A.: Exhaled nitric oxide in asthma: progress since the introduction of standardized methodology. In: *J. Breath Res.* 2 (2008), S. 7pp
- [29] WANG, T. ; PYSANENKO, A. ; DRYAHINA, K. ; SPANEL, P. ; SMITH, D.: Analysis of breath, exhaled via the mouth and nose, and the air in the oral cavity. In: *J. Breath Res.* 2 (2008), S. 13pp
- [30] SILKOFF, P.: History, technical and regulatory aspects of exhaled nitric oxide. In: *J. Breath Res.* 2 (2008), S. 8pp
- [31] MCCURDY, M. R. ; BAKHIRKIN, Y. ; WYSOCKI, G. ; LEWICKI, R. ; TITTEL, F. K.: Recent advances of laser-spectroscopy-based techniques for application in breath analysis. In: *J. Breath Res.* 1 (2007), Nr. 014001, S. 12pp
- [32] SHORT, L. C. ; FREY, R. ; BENTER, T.: Real-time analysis of exhaled breath via resonance-enhanced multiphoton ionization-mass spectrometry with a medium pressure laser ionisation source: observed nitric oxide profile. In: *Applied Spectroscopy* 60 (2006), Nr. 2, S. 217–222
- [33] MÜRTZ, M.: Breath diagnostics using laser spectroscopy. In: *Optics & Photonics News* 16 (2005), S. 30–35

- [34] AMERICAN-THORACIC-SOCIETY-DOCUMENTS: ATS/ERS recommendations for standardized procedures for the online and offline measurement of exhaled lower respiratory nitric oxide and nasal nitric oxide. In: *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 171 (2005), S. 912–930
- [35] BARALDI, E. ; JONGSTE, J. C.: Measurement of exhaled nitric oxide in children, 2001. In: *Eur. Respir. J.* 20 (2002), S. 223–237
- [36] KHARITONOV, S. ; ALVING, K. ; BARNES, P. J.: ERS task force report; Exhaled and nasal nitric oxide measurements: Recommendations. In: *Eur. Respir. J.* 10 (1997), S. 1683–1693
- [37] PHILIPS, M.: Method for the collection and assay of volatile organic compounds in breath. In: *Analytical Biochemistry* 247 (1997), Nr. 2, S. 272–278
- [38] DJUPESLAND, P. G. ; QIAN, W. ; HAIGHT, J. S. J.: A new method for the remote collection of nasal and exhaled nitric oxide. In: *Chest* 150 (2001), Nr. 5, S. 1645–1650
- [39] BYRNES, C. A. ; DINAREVIC, S. ; BUSST, C. A. ; SHINEBOURNE, E. A. ; BUSH, A.: Effect of measurement conditions on measured levels of peak exhaled nitric oxide. In: *Thorax* 52 (1997), S. 697–701
- [40] TSOUKIAS, N. M. ; GEORGE, S. S.: Impact of volume-dependent alveolar diffusing capacity on exhaled nitric oxide concentration. In: *Annals of Biomedical Engineering* 29 (2001), S. 731–739
- [41] KHARITONOV, S. A. ; BARNES, P. J.: Clinical aspects of exhaled nitric oxide. In: *Eur. Respir. J.* 16 (2000), S. 781–792
- [42] DELCLAUX, C. ; MAHUT, B. ; ZERAH-LANCNER, F. ; DELACOURT, C. ; LAOUD, S. ; CHERQUI, D. ; DUVOUX, C. ; HARF, A.: Increased nitric oxide output from alveolar origin during liver cirrhosis versus bronchial source during asthma. In: *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 165 (2002), S. 332–337
- [43] MODAK, A. S.: Stable isotope breath tests in clinical medicine: a review. In: *J. Breath Res.* 1 (2007), Nr. 014003, S. 13pp
- [44] LAUENSTEIN, J. ; GERICKE, K.-H.: Isotope selective detection of nitric oxide in human exhalation. In: AMANN, A. (Hrsg.) ; SMITH, D. (Hrsg.): *Breath Analysis for clinical diagnosis and therapeutic monitoring*. New Jersey : World Scientific, 2005, Kapitel B, S. 161–169



- [45] HELLER, H. ; GÄBLER, R. ; BRANDT, S. ; JENTSCH, A. ; GRANITZA, K. ; EIXMANN, B. ; BREITBACH, T. ; FRANZ, C. ; UTKIN, Y. ; URBAN, W. ; SCHUSTER, K.-D.: Pulmonary  $^{15}\text{NO}$  uptake in Man. In: *Eur. J. Physiol.* 446 (2003), S. 256–260
- [46] GARTHWAITE, G. ; BARTUS, K. ; MALCOLM, D. ; GOODWIN, D. ; KOLLB-SIELECKA, M. ; DOOLDENIYA, C. ; GARTHWAITE, J.: Signaling from blood vessels to CSN axons through nitric oxide. In: *The Journal of Neuroscience* 26 (2006), Nr. 29, S. 7730–7740
- [47] AHERN, G. P. ; HSU, S.-F. ; JACKSON, M. B.: Direct actions of nitric oxide on rat neurohypophyseal  $\text{K}^+$  channels. In: *J. Physiol.* 520 (1999), S. 165–176
- [48] MONCADA, S. ; PALMER, R. M. ; HIGGS, E. A.: Nitric oxide: Physiology, pathophysiology and pharmacology. In: *Pharmacol. Rev.* 43 (1991), S. 109–142
- [49] MURPHY, M. P.: Nitric oxide and cell death. In: *Biochimica et Biophysica Acta* 1411 (1999), S. 401–414
- [50] LAMATTINA, L. ; GARCÍA-MATA, C. ; GRAZIANO, M. ; PAGNUSSAT, G.: Nitric oxide: The versatility of an extensive signal molecule. In: *Annu. Rev. Plant Biol.* 54 (2003), S. 109–136
- [51] PLANCHET, E. ; KAISER, W. M.: Nitric oxide production in plants. In: *Plant Signaling & Behavior* 1 (2006), Nr. 2, S. 46–51
- [52] WATMOUGH, N. J. ; BUTLAND, G. ; CHEESMAN, M. R. ; MOIR, J. W. ; RICHARDSON, D. J. ; SPIRO, S.: Nitric oxide in bacteria: synthesis and consumption. In: *Biochimica et Biophysica Acta* 1411 (1999), S. 456–474
- [53] CORKER, H. ; POOLE, R. K.: Nitric Oxide Formation by *Escherichia coli*. In: *Journal of Biological Chemistry* 278 (2003), Nr. 34, S. 31584–31592
- [54] GORETSKI, J. ; ZAFIRIOU, O. C. ; HOLLOCHER, T. C.: Steady-state nitric oxide concentrations during denitrification. In: *J. Biol. Chem.* 265 (1990), Nr. 20, S. 11535–11538
- [55] RUSSOW, R. ; SICH, I. ; NEUE, H.-U.: The formation of the trace gases  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in soils by the coupled processes of nitrification and denitrification: results of kinetic  $^{15}\text{N}$  tracer investigations. In: *Chemosphere: Global Change Science* 2 (2000), S. 359–366
- [56] CHEN, Y. ; ROSAZZA, J. P.: Purification and characterisation of nitric oxide synthase ( $\text{NOS}_{\text{NOC}}$ ) from a *Nocardia* Species. In: *Journal of Bacteriology* 177 (1995), Nr. 17, S. 5122–5128

- [57] CUTRUZZOLÀ, F.: Bacterial nitric oxide synthesis. In: *Biochimica et Biophysica Acta* 1411 (1999), S. 231–249
- [58] DE LAETER, J. R. ; BÖHLKE, J. K. ; DE BIÈVRE, P. ; HIDAKA, H. ; PEISER, H. S. ; ROSMAN, K. J. R. ; TAYLOR, P. D. P.: Atomic weights of the elements: Review 2000 / IUPAC Technical Report. 2003 (6). – Forschungsbericht
- [59] IGNARRO, L. (Hrsg.) ; MURAD, F. (Hrsg.): *Nitric Oxide: Biochemistry, molecular biology, and therapeutic implications*. Academic Press, Inc., 1995
- [60] ENEMARK, J. H. ; FELTHAM, R. D.: Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes. In: *Coordination Chemistry Reviews* 13 (1974), S. 339–406
- [61] HEICKLEN, J. ; COHEN, N. ; NOYES, W. A. (Hrsg.) ; HAMMOND, G. S. (Hrsg.) ; PITTS, J. N. (Hrsg.): *Advances in Photochemistry: The role of nitric oxide in photochemistry*. Bd. 5. New York : Wiley, 1968
- [62] ATKINSON, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. In: *Atmospheric Environment* 34 (2000), S. 2063–2101
- [63] MIESCHER, E.: Absorption spectrum of the NO molecule - part VII: Extension of the Rydberg series of ns, np, nd and nf complexes. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 20 (1966), S. 130–140
- [64] CHASE, M. W. J.: NIST-JANAF thermochemical tables. In: *J. Phys. Ref. Data* Monographie 9 (1998), S. 1–1951
- [65] PLATT, U.: Modern methods of the measurement of atmospheric trace gases - Invited Lecture. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999), S. 5409–5415
- [66] LACKNER, M. (Hrsg.): *Lasers in Chemistry Vol. 1: Probing Matter*. WILEY-VCH, 2008
- [67] ZACHARIAS, H. ; SCHMIEDL, R. ; WELGE, K. H.: State selective step-wise photoionization of NO with mass spectroscopic ion detection. In: *Appl. Phys.* 21 (1980), S. 127–133
- [68] SICH, I. ; RUSSOW, R.: <sup>15</sup>N analysis of nitric oxide and nitrous oxide by cryotrap enrichment using a gas chromatograph quadrupole mass spectrometer and its application to <sup>15</sup>N-tracer investigations of NO/N<sub>2</sub>O formation in soil. In: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 13 (1999), S. 1325–1328
- [69] TSIKAS, D. ; SANDMANN, J. ; SAVVA, A. ; LUESSEN, P. ; BOGER, R. H. ; GUTZKI, F. M. ; MAYER, B. ; FROLICH, J. C.: Assessment of nitric oxide synthase activity in vitro and in vivo by gas chromatography-mass spectrometry. In: *J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl.* 742 (2000), Nr. 1, S. 143–153

- [70] GOERINGER, D. E. ; WHITTEN, W. B. ; RAMSEY, J. M.: Resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy in an ion trap detector. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 106 (1991), S. 175–189
- [71] SANCHEZ, J. M. ; SACKS, R. D.: Development of a multibed sorption trap, comprehensive two-dimensional gas chromatography, and time-of-flight mass spectrometry system for the analysis of volatile organic compounds in human breath. In: *Analytical Chemistry* 78 (2006), S. 3046–3054
- [72] JACOBS, D. C. ; MADIX, R. J. ; ZARE, R. N.: Reduction of 1+1 resonance enhanced MPI spectra to population distributions: Application to the NO  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  system. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), Nr. 10, S. 5469–5479
- [73] LEE, S.-H. ; HIROKAWA, J. ; KAJII, Y. ; AKIMOTO, H.: New method for measuring low NO concentrations using laser induced two photon ionization. In: *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997), S. 2891–2897
- [74] LUO, Y. ; CHENG, Y. D. ; AGREN, H. ; MARIPUU, R. ; SEIBT, W. ; ÖHLUND, L. ; EJEKLINT, P. ; CARMAN, B. ; XING, K. Z. ; ACHIBA, Y. ; SIEGBAHN, K.: Highly excited states of nitric oxide studied by high-resolution resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy. In: *Chem. Phys.* 153 (1991), S. 473–481
- [75] SIMEONSSON, J. B. ; LEMIRE, G. W. ; SAUSA, R. C.: Laser-induced photofragmentation/photoionization spectrometry: A method for detecting ambient oxides of nitrogen. In: *Anal. Chem.* 66 (1994), S. 2272–2278
- [76] SCHMIDT, S. ; APPEL, M. F. ; GARNICA, R. M. ; SCHINDLER, R. N. ; BENTER, Th.: Atmospheric pressure laser ionisation. An analytical technique for highly selective detection of ultralow concentrations in the gas phase. In: *Anal. Chem.* 71 (1999), S. 3721–3729
- [77] HANNA, S. F. ; BARRON-JIMENEZ, R. ; ANDERSON, T. N. ; LUCHT, R. P. ; CATON, J. A. ; WALTHER, T.: Diode-laser-based ultraviolet absorption sensor for nitric oxide. In: *Appl. Phys. B: Lasers and Optics* 75 (2002), Nr. 1, S. 113–117
- [78] MENZEL, L. ; KOSTEREV, A. A. ; CURL, R. F. ; TITTEL, F. K. ; GMACHL, C. ; CAPASSO, F. ; SIVCO, D. L. ; BAILLARGEON, J. N. ; HUTCHINSON, A. L. ; CHO, A. Y. ; URBAN, W.: Spectroscopic detection of biological NO with quantum cascade laser. In: *Appl. Phys. B.* 72 (2001), S. 859–863
- [79] NELSON, D. D. ; SHORTER, J. H. ; MCMANUS, J. B. ; ZAHNISER, M. S.: Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer. In: *Appl. Phys. B* 75 (2002), S. 343–350

- [80] ROLLER, C. ; NAMJOU, K. ; JEFFERS, J. D. ; CAMP, M. ; MOCK, A. ; MCCANN, P. J. ; GREGO, J.: Nitric oxide breath testing by tunable-diode laser absorption spectroscopy: application in monitoring respiratory inflammation. In: *Appl. Opt.* 41 (2002), Nr. 28, S. 6018–6029
- [81] LISCINSKY, D. S. ; ZABIELSKY, M. F.: In situ resonant ultraviolet absorption of nitric oxide at high pressure. In: *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000), S. 912–919
- [82] BAKHIRKIN, Y. A. ; KOSTEREV, A. A. ; ROLLER, C. ; CURL, R. F. ; TITTEL, F. K.: Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection. In: *Appl. Opt.* 43 (2004), Nr. 11, S. 2257–2266
- [83] KOSTEREV, A. A. ; MALINOVSKY, A. L. ; TITTEL, F. K. ; GMACHL, C. ; CAPASSO, F. ; SIVCO, D. L. ; BAILLARGEON, J. N. ; HUTCHINSON, A. L. ; CHO, A. Y.: Cavity ringdown spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser. In: *Appl. Opt.* 40 (2001), Nr. 30, S. 5522–5529
- [84] FRITSCH, T. ; BROUZOS, P. ; HEINRICH, K. ; KELM, M. ; RASSAF, T. ; HERING, P. ; KLEINBONGARD, P. ; MÜRTZ, M.: NO detection in biological samples: Differentiation of  $^{14}\text{NO}$  and  $^{15}\text{NO}$  using infrared laser spectroscopy. In: *Nitric Oxide* 19 (2008), S. 50–56
- [85] GANSER, H. ; HOSTJANN, M. ; SUSCHEK, C. V. ; HERING, P. ; MÜRTZ, M.: Online monitoring of biogenic nitric oxide with a QC laser-based Faraday modulation technique. In: *Appl. Phys. B* (2004)
- [86] GANSER, H. ; URBAN, W. ; BROWN, J. M.: The sensitive detection of NO by Faraday modulation spectroscopy with a quantum cascade laser. In: *Mol. Phys.* 101 (2003), S. 545–550
- [87] KOCH, M. ; LUO, X. ; MÜRTZ, P. ; URBAN, W. ; MÖRIKE, K.: Detection of small traces of  $^{15}\text{N}_2$  and  $^{14}\text{NO}_2$  by Faraday LMR spectroscopy of the corresponding isotopomers of nitric oxide. In: *Appl. Phys. B* 64 (1997), S. 683–688
- [88] MÜRTZ, P. ; MENZEL, L. ; BLOCH, W. ; HESS, A. ; MICHEL, O. ; URBAN, W.: LMR spectroscopy: A new sensitive method for on-line recording of nitric oxide in breath. In: *J. Appl. Physiol.* 86 (1999), Nr. 3, S. 1075–1080
- [89] MCKALLAR, A.R.W.: Mid-infrared laser magnetic resonance spectroscopy. In: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 71 (1981), S. 63–76
- [90] EVENSON, K.M. ; SAYKALLY, R.J. ; JENNINGS, D.A. ; CURL, R.F. ; BROWN, J.M.: *Chemical and biochemical application of lasers*. New York : New York Academic, 1980. – 95–138 S.

- [91] DALE, R. M. ; JOHNS, J. W. C. ; MCKELLAR, A. R. W. ; RIGGIN, M.: High-resolution laser magnetic resonance and infrared-radiofrequency double-resonance spectroscopy of NO and its isotopes near 5.4 microm. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 67 (1977), S. 440–458
- [92] CARINI, M. ; ALDINI, G. ; STEFANI, R. ; ORIOLI, M. ; FACINO, R. M.: Nitrosylhemoglobin, an unequivocal index of nitric oxide release from nitroaspirin: in vitro and in vivo studies in the rat by ESR spectroscopy. In: *J. Phrm. Biomed. Anal.* 26 (2001), S. 509–518
- [93] YOSHIMURA, T. ; YOKOYAMA, H. ; JUJII, S. ; TAKAYAMA, F. ; OIKAWA, K. ; KAMADA, H.: In vivo EPR detection and imaging of endogenous nitric oxide in lipopolysaccharide-treated mice. In: *Nature Biotechnology* 14 (1996), S. 992–994
- [94] HARREN, F. J. M. ; COTTI, G. ; OOMENS, J. ; HEKKERT, S. teLintel: *Photoacoustic spectroscopy in trace gas monitoring*. John Wiley & Sons Ltd, 2000. – 125–130 S.
- [95] GANDURIN, A. L. ; GERASIMOV, S. B. ; ZHELTUKHIN, A. A. ; KONOVALOV, I. P. ; KORNILOV, S. T. ; MEL'NIK, S. T. ; MIKHALEVICH, Y. Y. ; OGUROK, D. D. ; PETRISHCHEV, V. A. ; CHIRIKOV, S. N.: Optoacoustic gas analyser for NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and saturated hydrocarbon pollutants. In: *Appl. Spectrosc.* 45 (1986), S. 886–890
- [96] SEAVER, M. ; MANUCCIA, T. J. ; McDONALD, J. R.: Enhanced species selectivity in opto-acoustic detection. In: *Chemical Physics Letters* 123 (1986), Nr. 3, S. 164–168
- [97] COOPER, C. S. ; LAURENDEAU, N. M.: Laser-induced fluorescence measurements in lean direct-injection spray flames: technique development and application. In: *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000), S. 902–911
- [98] BLOSS, W. J. ; GRAVESTOCK, T. J. ; HEARD, D. E. ; INGHAM, T. ; JHONSON, G. P. ; LEE, J. D.: Application of a compact all solid-state laser system to the in situ detection of atmospheric OH, HO<sub>2</sub>, NO and IO by laser-induced fluorescence. In: *J. Environ. Monit.* 5 (2003), S. 21–28
- [99] BRADSHAW, J. D. ; RODGERS, M. O. ; DAVIS, D. D.: Single photon laser-induced fluorescence detection of NO and SO<sub>2</sub> for atmospheric conditions of composition and pressure. In: *Appl. Opt.* 21 (1982), Nr. 14, S. 2493–2500
- [100] REISEL, J. R. ; LAURENDEAU, N. M.: Quantitative LIF measurement and modelling of nitric oxide in high-pressure C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flames. In: *Combustion and Flame* 101 (1995), S. 141–152

- [101] THOMSEN, D. D. ; LAURENDEAU, N. M.: LIF measurement and modeling of nitric oxide concentration in atmospheric counterflow premixed flames. In: *Combustion and Flame* 124 (2001), S. 350–369
- [102] GROSS, K. P. ; MCKENZIE, R. L.: The two-photon absorptivity of rotational transitions in the  $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$  gamma bande of nitric oxide. In: *J. Chem. Phys.* 76 (1982), Nr. 11, S. 5260–5266
- [103] SANDHOLM, S. ; SMYTH, S. ; BAI, R. ; BRADSHAW, J.: Recent and future improvements in two-photon laser-induced fluorescence NO measurement capabilities. In: *J. Geophys. Res.* 102 (1997), Nr. D23, S. 28651–28661
- [104] REEVES, M. ; MUSCULUS, M. ; FARELL, P.: Confocal, two-photon laser-induced fluorescence technique for the detection of nitric oxide. In: *Appl. Optics* 37 (1998), Nr. 28, S. 6627–6635
- [105] REEVES, M. ; FARRELL, P. V. ; MUSCULUS, M. P.: Demonstration of a two-photon, confocal laser-induced fluorescence technique for the detection of nitric oxide in atmospheric pressure flows and hydrocarbon-air flames. In: *Meas. Sci. Technol.* 10 (1999), S. 285–292
- [106] ASSCHER, M. ; HAAS, Y.: Two-photon excitation of nitric oxide to levels near and above the dissociation limit. In: *Chem. Phys. Lett.* 59 (1978), Nr. 2, S. 231–236
- [107] HALPERN, J. B. ; ZACHARIAS, H. ; WALLENSTEIN, R.: Rotational line strengths in two- and three-photon transitions in diatomic molecules. In: *J. Mol. Spectr.* 79 (1980), S. 1–30
- [108] ROBINSON, J. K. ; BOLLINGER, M. J. ; BIRKS, J. W.: Luminol/ $\text{H}_2\text{O}_2$  chemiluminescence detector for the analysis of nitric oxide in exhaled breath. In: *Anal. Chem.* 71 (1999), S. 5131–5136
- [109] VOLZ, A. ; DRUMMOND, J. W.: Messung von Stickoxiden im ppt-Bereich durch Chemilumineszenz mit  $\text{O}_3^*$ . In: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317 (1984), S. 355–358
- [110] HENEGAR, S. N. ; BUI, H. ; BUSH, S. F. ; SISK, W. N.: Nitric oxide chemiluminescence enhancement by substituted benzenes. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 135 (2000), S. 91–102
- [111] ZARIFOU, O. C. ; MCFARLAND, M.: Determination of trace levels of nitric oxide in aqueous solution. In: *Anal. Chem.* 52 (1980), S. 1662–1667
- [112] SUN, J. ; HAUSER, P. C. ; ZHELYASKOV, V. ; LIN, J. ; BRODERICK, M. ; FEIN, H. ; ZHANG, X.: A new nitric oxide gas sensor based on reticulated vitreous carbon/naion and its application. In: *Electroanalysis* 16 (2004), Nr. 20, S. 1723–1729

- [113] FRUHBERGER, B. ; STIRLING, N. ; GRILLO, F. G. ; MA, S. ; RUTHVEN, D. ; LAD, R. J. ; FREDERICK, B. G.: Detection and quantification of nitric oxide in human breath using a semiconducting oxide based chemiresistive microsensor. In: *Sensors and Actuators B* 76 (2001), S. 226–234
- [114] HUANG, K.-J. ; WANG, H. ; ZHANG, Q.-Y. ; MA, M. ; HU, J.-F. ; ZHANG, H.-S.: Direct detection of nitric oxide in human blood serum by use of 1,3,5,7-tetramethyl-8-(3',4'-diaminophenyl) difluoroboradiazas-indacene with HPLC. In: *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006), S. 1284–1290
- [115] BRASSEUR, G. P. (Hrsg.) ; ORLANDO, J. J. (Hrsg.) ; S., Tyndallm G. (Hrsg.): *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, New York, 1999
- [116] SAGAWA, E. ; ITOH, T.: Mass spectrometric observation of SO<sub>2</sub> in the stratosphere. In: *Geophys. Res. Lett.* 4 (1977), S. 29
- [117] MATSUMI, Y. ; SHIGEMORI, H. ; TAKAHASHI, K.: Laser-induced fluorescence instrument for measuring atmospheric SO<sub>2</sub>. In: *Atmospheric Environment* 39 (2005), S. 3177–3185
- [118] BARKER, E. S.: Detection of SO<sub>2</sub> in the UV spectrum of Venus. In: *Geophys. Res. Lett.* 6 (1979), S. 117
- [119] KUMAR, S.: A model of the SO<sub>2</sub> atmosphere and ionosphere of Io. In: *Geophys. Res. Lett.* 7 (1980), S. 9
- [120] KUMAR, S.: Photochemistry of SO<sub>2</sub> in the atmosphere of Io and implications on atmospheric escape. In: *Geophys. Res. Lett.* 87 (1982), S. 1677
- [121] REISER, G. ; HABENICHT, W. ; MÜLLER-DETHLEFS, K. ; SCHLAG, E. W.: The ionization energy of nitric oxide. In: *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988), Nr. 2,3, S. 119–123
- [122] HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure - I. Spectra of Diatomic Molecules*. 2. New York : Van Nostrand Reinhold Company, 1950
- [123] HIROTA, E. ; BROWN, J. M. ; HOUGEN, J. T. ; SHIDA, T. ; HIROTA, N.: Symbols for fine and hyperfine structure parameters. In: *Pure & Appl. Chem.* 66 (1994), Nr. 3
- [124] WALKER, T. E. H. ; RICHARDS, W. G.: The assignment of molecular orbital configurations on the basis of  $\Lambda$ -type doubling. In: *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 3 (1970)
- [125] BROWN, J. M. ; HOUGEN, J. T. ; HUBER, K.-P. ; JOHNS, J. W. C. ; KOPP, I. ; LEFEBVRE-BRION, H. ; MERER, A. J. ; RAMSAY, D. A. ; ROSTAS, J. ; ZARE, R. N.: The labeling of parity doublet levels in linear molecules. In: *J. Mol. Spec.* 55 (1975), S. 500–503

- [126] WESTERN, C. M.: *PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure*. University of Bristol. <http://pgopher.chm.bris.ac.uk/>,
- [127] LUQUE, J. ; CROSLLEY, D. R.: Transition probabilities and electronic transition moments of the  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  and  $D^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  systems of nitric oxide. In: *Journal of Chemical Physics* 111 (1999), Nr. 16, S. 7405–7415
- [128] TAYLOR, L. E.: *Drunk driving defense*. 5. Aspen Publishers Inc., 2000
- [129] LAUENSTEIN, J.: *Isotopenselektiver Nachweis von biologisch freigesetztem Stickstoffmonoxid*, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2006
- [130] JONES, I. T. N. ; BAYES, K. D.: Photolysis of nitrogen dioxide. In: *Journal of Chemical Physics* 59 (1973), Nr. 9, S. 4836–4844
- [131] MÉRIENNE, M. F. ; JENOUVRIER, A. ; COQUART, B.: The  $NO_2$  absorption spectrum. I: Absorption cross-sections at ambient temperature in the 300–500 nm region. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 20 (1995), S. 281–297
- [132] MADRONICH, S. ; HASTIE, D. R. ; RIDLEY, B. A. ; SCHIFF, H. I.: Calculation of the temperature dependence of the  $NO_2$  photodissociation coefficient in the atmosphere. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 1 (1984), S. 151–157
- [133] JENOUVRIER, A. ; COQUART, B. ; MERIENNE, M. F.: The  $NO_2$  absorption spectrum. III: the 200–300 nm region at ambient temperature. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 25 (1996), S. 21–32
- [134] ROEHL, C. M. ; ORLANDO, J. J. ; TYNDALL, G. S. ; SHETTER, R. E. ; VÁZQUEZ, G. J. ; CANTRELL, C. A. ; CALVERT, J. G.: Temperature dependence of the quantum yields for the photolysis of  $NO_2$  near the dissociation limit. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 7837–7843
- [135] MESCHÉDE, D.: *Gerthsen Physik*. 21. Berlin, Heidelberg : Springer, 2002
- [136] YANG, C. ; LIN-SEN, P. ; JIN, J. ; CONG-XIANG, C. ; XING-XIAO, M.: Quantum beat spectroscopy of  $SO_2$  in the 235–224 nm range. In: *Chin. Phys. Lett.* 16 (1999), Nr. 9, S. 641–642
- [137] INNES, K. K.:  $SO_2$ : Origins of unequal bond length in the  $\tilde{C}^1B_2$  electronic state. In: *J. Mol. Spec.* 120 (1986), S. 1–4
- [138] OKABE, H.: Fluorescence and predissociation of sulfur dioxide. In: *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971), Nr. 25, S. 7095–7096



- [139] HOY, A. R. ; BRAND, J. C. D.: Asymmetric structure and force field of the  $^1B_2(^1A')$  state of sulphur dioxide. In: *Mol. Phys.* 36 (1978), Nr. 5, S. 1409–1420
- [140] MAUL, C.: *Konkurrierende Dynamik beim Dreikörperzerfall von Molekülen*, Wissenschafts-Verlag Dr. Wigbert Maraun, Frankfurt, Diss., 1995
- [141] LAMBDA PHYSIK GMBH (Hrsg.): *Instruction Manual for FL 3001/2 Excimer Laser*. Göttingen: Lambda Physik GmbH, April 1987
- [142] LUQUE, J. ; CROSLEY, D.R.: Radiative and predissociative rates for NO  $A^2\Sigma^+ v'=0-5$  and  $D^2\Sigma^+ v'=0-3$ . In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), Nr. 21, S. 9411–9416
- [143] GADD, G. E. ; SLANGER, T. G.: NO( $B^2\Pi$ ) radiative lifetimes:  $v=0-6$ . In: *J. Chem. Phys.* 92 (1990), S. 2194–2202
- [144] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Laserspektroskopie*. Berlin : Springer-Verlag, 1993
- [145] MATSUMOTO, M. ; TATSUMI, N. ; FUKUTANI, K. ; OKANO, T.: Dynamical low-energy electron diffraction analysis of the structure of nitric oxide on Pt(111). In: *Surface Science* 513 (2002), S. 485–500
- [146] KLAUBER, C. ; BAKER, B. G.: Adsorbed nitric oxide on iron(110). In: *Applications of Surface Science* 22/23 (1985), S. 486–494
- [147] GU, J. ; YEO, Y. Y. ; MAO, L. ; KING, D. A.: NO adsorption and dissociation on Co(10 $\bar{1}$ 0). In: *Surface Science* 464 (2000), S. 68–82
- [148] ODÖRFER, G. ; JAEGER, R. ; ILLING, G. ; KUHLENBECK, H. ; FREUND, H.-J.: Adsorption of NO on an oxygen precovered Ni(100) surface. In: *Surface Science* 233 (1990), S. 44–58
- [149] HAMMER, B.: Adsorption, diffusion, and dissociation of NO, N and O on flat and stepped Ru(0001). In: *Surface Science* 459 (2000), S. 323–348
- [150] KISHI, K. ; ROBERTS, M. W.: The adsorption of nitric oxide by iron surfaces studied by photoelectron spectroscopy. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 352 (1976), S. 289–302
- [151] SHARPE, R. G. ; BOWKER, M.: The adsorption and decomposition of NO on Pd(110). In: *Surface Science* 360 (1996), S. 21–30
- [152] DANIELAK, J. ; DOMIN, R. U. K. U. Kępa ; RYTEL, M. ; ZACHWIEJA, M.: Reinvestigation of the emission  $\gamma$  band system ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) of the NO molecule. In: *J. Mol. Spectr.* 181 (1997), S. 394–402

- [153] DANIELAK, J. ; KEPA, R. ; ZACHWIEJA, M.: New spectroscopic studies of the  $\gamma$ -band system ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) of the  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  molecule. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 30 (1997), S. 4889–4898
- [154] KLISCH, E. ; BELOV, P. ; SCHIEDER, R. ; WINNEWISSER, G ; HERBST, E.: Transitions between Hund's coupling case for the  $X^2\Pi$  state of NO. In: *Mol. Phys.* 97 (1999), Nr. 1/2, S. 65–79
- [155] MURPHY, J. E. ; BUSHAW, B. A. ; MILLER, R. J.: Doppler-free two-photon fluorescence excitation spectroscopy of the  $A \leftarrow X(1,0)$  band of nitric oxide: Fine structure parameter for the  $(3s\sigma)A^2\Sigma^+(v=1)$  rydberg state of  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ . In: *J. Mol. Spectrosc.* 159 (1993), S. 217–229
- [156] AMIOT, C.: The infrared emission spectrum of NO: analysis of the  $\Delta v = 3$  sequence up to  $v=22$ . In: *J. Mol. Spec.* 94 (1982), S. 150–172
- [157] FREEDMAN, R. ; NICHOLLS, R. W.: Notes: molecular constants for the  $v''=0$  ( $X^2\Pi$ ) and  $v'=0, 1$  ( $A^2\Sigma^+$ ) levels of the NO molecule and its isotopes. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 83 (1980), S. 223–227
- [158] MILLER, R. J. ; GLAB, W. L. ; BUSHAW, B. A.: Two-photon spectroscopy at ultrahigh resolution: Fine structure and hyperfine structure of the  $(3s\sigma)A^2\Sigma^+(v=1, N=3)$  Rydberg state of NO. In: *J. Chem. Phys.* 91 (1989), S. 3277–3279
- [159] WANG, D. X. ; HARIDASS, C. ; REDDY, P. S.: The gamma ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ ) system of nitric oxide isotopomers. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 175 (1996), S. 73–84
- [160] JENKINS, F. A. ; BARTON, H. A. ; MULLIKEN, R. S.: The beta bands of nitric oxide. I. measurements and quantum analysis. In: *Physical Review* 30 (1927), S. 150–175
- [161] LAGERQVIST, A. ; MIESCHER, E.: Absorptionsspektrum des NO-Moleküls. Feinstruktur-Analyse der  $\delta$ - und  $\beta$ -Banden und homogene Störung  $C^2\Pi$ - $B^2\Pi$ . In: *Helv. Phys. Acta* 31 (1958), S. 221–262
- [162] LAGERQVIST, A. ; MIESCHER, E.: Absorption spectrum of the NO molecule: II. new fine-structure analysis below 1600 Å. In: *Canadian Journal of Physics* 40 (1962), S. 352–357
- [163] LAGERQVIST, A. ; MIESCHER, E.: Absorption spectrum of the NO molecule: VI. band structure below 1600 Å, rydberg states  $C^2\Pi$ ,  $D^2\Sigma^+$ ,  $K^2\Pi$ ,  $M^2\Sigma^+$ ,  $S^2\Sigma^+$ , non-rydberg states  $C^2\Pi$ ,  $L^2\Pi$  and their interaction. In: *Canadian Journal of Physics* 44 (1966), S. 1525–1539

- [164] HUBER, M.: Excited states and rydberg series in the emission spectrum of NO. In: *Helv. Phys. Acta* 37 (1964), S. 329–347
- [165] CALLEAR, A. B. ; SMITH, I. W. M.: The (0,0), (2,0) and (3,0) bands of the  $\beta$ -system of NO. In: *Transactions of the Faraday Society* 61 (1965), S. 1303–1307
- [166] HASSON, V. ; NICHOLLS, R. W.: Absolute spectral absorption measurements of the NO- $\beta(B^2\Pi - X^2\Pi)$  band system of nitric oxide. In: *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 4 (1971), S. 1769–1779
- [167] LUQUE, J. ; CROSLEY, D. R.: Electronic transition moment for the  $B^2\Pi - X^2\Pi$  system of NO. In: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 53 (1995), Nr. 2, S. 189–200
- [168] PIPER, L. G. ; TUCKER, T. R. ; CUMMINGS, W. P.: Electronic transition moment variation and Einstein coefficients for the NO( $B^2\Pi - X^2\Pi$ ) system. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), Nr. 12, S. 7667–7676
- [169] GALLUSSER, R. ; DRESSLER, K.: Multistate vibronic coupling between the excited  $^2\Pi$  states of the NO molecule. In: *J. Chem. Phys.* 76 (1982), Nr. 9, S. 4311–4327
- [170] HERZBERG, G. ; LAGERQVIST, A. ; MIESCHER, E.: Letters to the editor: Fine structure analysis and mutual perturbation of the  $\delta$  and  $\beta$  bands of the NO molecule. In: *Can. J. Phys.* 34 (1956), S. 622–624
- [171] BUSTOS, E. ; GRANUCCI, G. ; PERSICO, M. ; VELASCO, A. M. ; MARTÍN, I. ; LAVÍN, C.: A theoretical study for the valence-rydberg interaction in diatomic molecules. Application to the NO  $\beta$  band system. In: *J. Phys. Chem. A* 108 (2004), S. 11279–11284
- [172] ORY, H. A.: Franck-Condon factors and electronic oscillator strength for nitric oxide ultraviolet band systems. In: *J. Chem. Phys.* 40 (1964), S. 562–566
- [173] COOPER, D. M.: Theoretical study of IR band intensities and electronic transition moments for the  $\beta$  and  $\delta$  systems of NO. In: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfers* 27 (1982), Nr. 4, S. 459–465
- [174] LANGHOFF, S. R. ; PARTRIDGE, H. ; BAUSCHLICHER JR., C. W. ; KOMORNICKI, A.: Theoretical study of the NO  $\beta$  system. In: *J. Chem. Phys.* 94 (1991), Nr. 10, S. 6638–6643
- [175] CAMPBELL, I. M. ; MASON, R. S.: The kinetics of  $\beta$  and  $\gamma$  band quenching in the nitric oxide afterglow. In: *Journal of Photochemistry* 8 (1978), S. 321–336

- [176] LUQUE, J. ; CROSLY, D. R.: Vibrational and rotational dependence of NO  $B^2\Pi$  state quenching. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), Nr. 10, S. 7340–7347
- [177] MELTON, L. A. ; KLEMPERER, W.: Energy transfer in monochromatically excited nitric oxide:  $A^2\Sigma^+$  and  $B^2\Pi^*$ . In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), Nr. 3, S. 1099–1115
- [178] ZACHARIAS, H. ; ROUGEMONT, F. de ; HEINZ, T. F. ; LOY, M. M. T.: Ionization probabilities of  $A^2\Sigma^+(v' = 0, 1, 2)$  and  $B^2\Pi(v' = 0, 2)$  states of NO. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), Nr. 1, S. 111–117
- [179] TIMMERMAN, A. ; WALLENSTEIN, R.: Doppler-free two-photon excitation of nitric oxide with frequency-stabilized cw dye laser radiation. In: *Opt. Commun.* 39 (1981), Nr. 4, S. 239–242
- [180] ENGLEMAN JR., R. ; ROUSE, P. E.: The  $\beta$  and  $\gamma$  bands of nitric oxide observed during the flash photolysis of nitrosyl chloride. In: *J. Mol. Spec.* 37 (1971), S. 240–251
- [181] MKS INSTRUMENTS DEUTSCHLAND GMBH (Hrsg.): *Digitale Gasflussregler - Typ 1179B, 1479B, 2179B und digitaler Gasflussmonitor 179B - Benutzerhandbuch*. MKS Instruments Deutschland GmbH, August 2004
- [182] INGLE JR., J.D. ; CROUCH, S.R.: *Spectrochemical analysis*. Englewood Cliffs : Prentice Hall, 1988
- [183] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in C: The art of scientific computing, Second Edition*. Cambridge University Press, 1992. – 666–670 S.
- [184] ASSCHER, Micha ; HAAS, Yehuda: The quenching mechanism of electronically excited Rydberg states of nitric oxide. In: *J. Chem. Phys.* 76 (1981), Nr. 5, S. 2115–2126
- [185] NEE, J. B. ; JUAN, C. Y. ; HSU, J. Y. ; YANG, J. C. ; CHEN, W. J.: The electronic quenching rates of NO( $A^2\Sigma^+$ ,  $v'=0-2$ ). In: *Chem. Phys.* 300 (2004), S. 85–92
- [186] PAUL, P. H. ; GRAY, J. A. ; DURANT JR., J. L. ; THOMAN JR., J. W.: A model for temperature-dependent collisional quenching of NO  $A^2\Sigma^+$ . In: *Appl. Phys. B* 57 (1993), S. 249–259
- [187] LIN, H.-M. ; SEAVER, M. ; TANG, K. Y. ; KNIGHT, A. E. W. ; PARMENTER, C. S.: The role of intermolecular potential well depths in collision-induced state changes. In: *J. Chem. Phys.* 70 (1979), S. 5442–5457

- [188] LUQUE, J. ; CROSLEY, D. R.: Collisional energy transfer of NO  $D^2\Sigma^+(v' = 0)$  and  $A^2\Sigma^+(v' = 4)$  by O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar and NO. In: *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), S. 2567–2572
- [189] LEE, S. ; LUQUE, J. ; REPPPEL, J. ; BROWN, A. ; CROSLEY, D. R.: Rotational energy transfer in NO ( $A^2\Sigma^+, v' = 0$ ) by N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at room temperature. In: *Journal of Chemical Physics* 121 (2004), Nr. 3, S. 1373–1382
- [190] MCDERMID, S. I. ; LAUDENSLAGER, J. B.: Radiative lifetimes and electronic quenching rate constants for single-photon-excited rotational levels of NO ( $A^2\Sigma^+, v' = 0$ ). In: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 27 (1982), Nr. 5, S. 483–492
- [191] PAUL, P. H. ; GRAY, J. A. ; DURANT JR., J. L. ; THOMAN JR., J. W.: Collisional electronic quenching rates for NO  $A^2\Sigma^+(v' = 0)$ . In: *Chem. Phys. Lett.* 259 (1996), S. 508–514
- [192] CATTOLICA, R. J. ; MATAGA, T. G. ; CAVOLOWSKY, J. A.: Electronic quenching and vibrational relaxation of NO  $A^2\Sigma(v' = 1$  and  $v' = 0)$  by collisions with H<sub>2</sub>O. In: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfers* 42 (1989), Nr. 6, S. 499–508
- [193] ZACHARIAS, H. ; HALPERN, J. B. ; WELGE, K. H.: Two-photon excitation of NO( $A^2\Sigma^+; v' = 0, 1, 2$ ) and radiation lifetime and quenching measurements. In: *Chem. Phys. Lett.* 43 (1976), S. 41–44
- [194] ARASIMOWICZ, M. ; FLORYSZAK-WIECZOREK, J.: Nitric oxide as a bioactive signalling molecule in plant stress responses. In: *J. Plant Science* 172 (2007), S. 876–887
- [195] UHIDA, A. ; JAGENDORF, A.T. ; HIBINO, T. ; TAKABE, T. ; TAKABE, T.: Effects of hydrogen peroxide and nitric oxide on both salt and heat stress tolerance in rice. In: *Plant. Sci.* 163 (2002), Nr. 3, S. 515–523
- [196] SONG, L. ; DING, W. ; ZHAO, M. ; SUN, B. ; ZHANG, L.: Nitric oxide protects against oxidative stress under heat stress in the calluses from two ecotypes of reed. In: *J. Plant Science* 171 (2006), S. 449–458
- [197] NEILL, S. J. ; DESIKAN, R. ; CLARKE, A. ; HANCOCK, J. T.: Nitric oxide is a novel component of abscisic acid signaling in stomatal guard cells. In: *Plant Physiol.* 128 (2002), S. 13–16
- [198] NEILL, S.J. ; DESIKAN, R. ; HANCOCK, J.T.: Nitric oxide signalling in plants. In: *New Phytol.* 159 (2003), S. 11–35

- [199] ROCKEL, P. ; STRUBE, F. ; ROCKEL, A. ; WILDT, J. ; KAISER, W. M.: Regulation of nitric oxide (NO) production by plant nitrate reductase in vivo and in vitro. In: *Journal of Experimental Botany* 53 (2002), Nr. 366, S. 103–110
- [200] SINCLAIR, J.: Changes in spinach thylakoid activity due to nitrite ions. In: *Photosynth. Res.* 12 (1987), S. 255–263
- [201] SCHEFFLER, P.: *Mikroelektroden-Arrays als nicht thermische Plasmaquelle für einen weiten Druckbereich bis 1000 mbar*, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2001
- [202] SCHRADER, C.: *Untersuchungen von Hochfrequenzentladungen an mikrostrukturierten Elektrodensystemen (MSE) zur Oberflächenmodifikation*, Technische Universität Braunschweig, Diss., 2006
- [203] KURZWEG, L. ; EGBERT, G. T. ; BURNS, D. J.: Lifetime of the  $D^3\Sigma_u^+$  state of  $N_2^*$ . In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), Nr. 5, S. 2641–2645
- [204] PARISSE, C. ; BRION, J. ; MALICET, J.: UV absorption spectrum of ozone: structure analysis and study of the isotope effect in the Hartley system. In: *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996), S. 31–36
- [205] DEGEN, V. ; NICHOLLS, R. W.: Intensity measurements on the  $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$  Herzberg I band system of  $O_2$ . In: *J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.)* 2 (1969), S. 1240–1245
- [206] NICHOLLS, R. W.: The interpretation of intensity distributions in the CN violet,  $C_2$  Swan, OH violet and  $O_2$  Schumann-Runge band system by use of their r-centroids and Franck-Condon factors. In: *Proc. Phys. Society of London A* 69 (1956), Nr. 10, S. 741–753
- [207] REIS, V. H.: Oscillator strengths for the  $N_2$  second positive and  $N_2^+$  first negative systems from observations of shock layers about hypersonic projectiles. In: *J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer.* 4 (1964), S. 783–792
- [208] JOHNSON, A. W. ; FOWLER, R. G.: Measured lifetimes of rotational and vibrational levels of electronic states of  $N_2^*$ . In: *J. Chem. Phys.* 53 (1970), Nr. 1, S. 65–71
- [209] ALBRITTON, D. L. ; HARROP, W. J. ; SCHMELTEKOPF, A. L.: Resolution of the discrepancies concerning the optical and microwave values for  $B_0$  and  $D_0$  of the  $X^3\Sigma_g^-$  state of  $O_2$ . In: *J. Mol. Spectr.* 46 (1973), S. 103–118
- [210] O'KEEFFE, P. ; RIDLEY, T. ; LAWLEY, K. P. ; DONOVAN, R. J.: Re-analysis of the ultraviolet absorption spectrum of ozone. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), Nr. 20, S. 9311–9319

- 
- [211] BOGUMIL, K. ; ORPHAL, J. ; BURROWS, J. P. ; FLAUD, J. M.: Vibrational progression in the visible and near-ultraviolet absorption spectrum of ozone. In: *Chem. Phys. Lett.* 349 (2001), S. 241–248
- [212] JENOUVRIER, A. ; MÉRIENNE, M.-F. ; COQUART, B. ; CARLEER, M. ; FALLY, S. ; VANDAELE, A. C. ; C., Hermans ; COLIN, R.: Fourier transform spectroscopy of the  $O_2$  Herzberg bands: I. rotational analysis. In: *J. Mol. Spec.* 198 (1999), S. 136–162
- [213] LOFTHUS, A. ; KROPENIE, P. H.: The spectrum of molecular nitrogen. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 6 (1977), Nr. 1, S. 113–307
- [214] YAGI, S. ; TANAKA, M.: Mechanism of ozone generation in air-fed ozonisers. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 12 (1979), Nr. 9, S. 1509–1520
- [215] ELIASSON, B. ; KOGELSCHATZ, U.: Nonequilibrium volume plasma chemical processing. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 19 (1991), Nr. 6, S. 1063–1077
- [216] FREEMAN, D. E. ; YOSHINO, K. ; ESMAND, J. R. ; PARKINSON, W. H.: High resolution cross section measurements of  $SO_2$  at 213 K in the wavelengthregion 172–240 nm. In: *Planet. Space Sci.* 32 (1984), S. 1125–1134
- [217] *www.atmosphere.mpg.de*. 08.2009
- [218] BRAND, J. C. D. ; CHIU, P. H. ; HOY, A. R.: Sulfur dioxide: Rotational constants and asymmetric structure of the  $\tilde{C}^1B_2$  state. In: *J. Mol. Spec.* 60 (1976), S. 43–56

# Abbildungsverzeichnis

2-1	Vorschlag zum Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von L-Arginin zu L-Citrullin und NO. $PP_{IX}$ = Protoporphyrin IX. . . . .	7
2-2	Schematische Darstellung der NOS-Homodimere, welche für die Bildung von NO verantwortlich sind. Der Mechanismus wird im Text beschrieben. Die Abkürzungen sind ebenfalls im Text erläutert. . . . .	7
2-3	Mesomere Grenzstrukturen vom NO-Monomer in Lewis-Schreibweise und Übergang zum Dimer. . . . .	12
2-4	MO-Diagramm für NO, berechnet über Hartree-Fock 6311+g(3df) Basissatz. AO = Atomorbital, MO = Molekülorbital . . . . .	13
2-5	Übersicht des Redox-Verhaltens von NO. Die in Klammern befindlichen Zahlen über dem jeweiligen Molekül geben die formale Oxidationszahl des Stickstoffs wieder. . . . .	13
3-1	Übersicht zu den verwendeten Anregungswellenlängen (fette Pfeile) für die NO Detektion und die primär beobachtete Fluoreszenz (dünne Pfeile). Strahlungslose Prozesse sind als gepunktete Pfeile eingezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung erfolgt im Text. . . . .	21
3-2	Schematische Darstellung der Potentialkurven für $X^2\Pi$ , $A^2\Sigma^+$ und $B^2\Pi$ . . . . .	22
3-3	Übersicht zur (1+1) REMPI Anregung. Ein Photon der Energie $E_2-E_1=h\nu_1$ regt NO zunächst ins Energieniveau $E_2$ an. Anschließend erfolgt eine Anregung ins Ionisationskontinuum (IK) durch ein weiteres Photon $h\nu_1$ . . . . .	23
3-4	Schematische Darstellung der Hundschen Kopplungsfälle (a) und (b). Eine Beschreibung der einzelnen Komponenten wird im Text gegeben. . . . .	25
3-5	(a) Verteilung der untersten Energieniveaus des elektronischen Grundzustandes von NO nach dem Hundschen Fall (a). Die Abstände sind nicht maßstabsgetreu. Die Aufspaltung der einzelnen J in + und - erfolgt durch die $\lambda$ -Aufspaltung. (b) Veranschaulichung des $\lambda$ -type-doubling in Abhängigkeit von Gesamtdrehimpuls J [122]. . . . .	26
3-6	Darstellung des Übergangs vom Hundschen Fall (a) zum Hundschen Fall (b). Die relative Lage der Energieniveaus ist nicht maßstabsgetreu [122]. . . . .	28



3-7	Mögliche Übergänge unter der Annahme, dass der $^2\Pi$ -Term dem Hundschen Fall (b) gehorcht. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstabsgetreu. Eine Erläuterung erfolgt im Text [122]. . . . .	30
3-8	Mögliche Übergänge unter der Annahme, dass der $^2\Pi$ -Term dem Hundschen Fall (a) gehorcht. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstabsgetreu. Eine Erläuterung erfolgt im Text [122]. . . . .	31
3-9	Fortrat Diagramm des AX(0,0) Übergangs. Die Größe des jeweiligen Symbols spiegelt die Intensität des Übergangs wider. . . . .	32
3-10	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ des Isotopologs $^{14}N^{16}O$ im Bereich $44048\text{ cm}^{-1}$ bis $44166\text{ cm}^{-1}$ . .	34
3-11	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ des Isotopologs $^{14}N^{16}O$ im Bereich $44165\text{ cm}^{-1}$ bis $44283\text{ cm}^{-1}$ . .	35
3-12	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ des Isotopologs $^{14}N^{16}O$ im Bereich $44282\text{ cm}^{-1}$ bis $44400\text{ cm}^{-1}$ . .	36
3-13	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ des Isotopologs $^{14}N^{16}O$ im Bereich $46388\text{ cm}^{-1}$ bis $46508\text{ cm}^{-1}$ . .	37
3-14	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ des Isotopologs $^{14}N^{16}O$ im Bereich $46507\text{ cm}^{-1}$ bis $46627\text{ cm}^{-1}$ . .	38
3-15	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ des Isotopologs $^{14}N^{16}O$ im Bereich $46626\text{ cm}^{-1}$ bis $46746\text{ cm}^{-1}$ . .	39
3-16	Mögliche BX-Übergänge unter der Annahme, dass beide $^2\Pi$ -Terme dem Hundschen Fall (a) gehorchen. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstabsgetreu [122]. . . . .	42
3-17	Mögliche BX-Übergänge unter der Annahme, dass beide $^2\Pi$ -Terme dem Hundschen Fall (b) gehorchen. Die Abstände der Energieniveaus sind nicht maßstabsgetreu [122]. . . . .	43
3-18	Fortrat Diagramm des AX(1,0) Übergangs in grau ( $\gamma$ ) und des BX(1,0) Übergangs in schwarz ( $\beta$ ). Die Größe des jeweiligen Symbols spiegelt die Intensität eines Übergangs wider. . . . .	44
3-19	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von $B^2\Pi_\Omega(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ des Isotopologs $^{14}N^{16}O$ im Bereich $46205\text{ cm}^{-1}$ bis $46411\text{ cm}^{-1}$ . .	45
3-20	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von $B^2\Pi_\Omega(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_\Omega(v'' = 0)$ des Isotopologs $^{14}N^{16}O$ im Bereich $46410\text{ cm}^{-1}$ bis $46615\text{ cm}^{-1}$ . .	46
4-1	Der für LIF-Experimente verwendete Aufbau. Zu sehen sind das Lasersystem mit Frequenzverdopplung (BBO-Kristall), die Datenverarbeitung sowie das Triggersystem. Der gestrichelte Kasten kann optional durch ein digitales Speicheroszilloskop ersetzt werden. . . . .	54

4-2	Schematische Ansicht der Messkammer. A = Eintrittsbereich des Anregungslasers, B = Messkammer/Referenzkammer, C = Detektionsoptik, D = Photomultiplier. . . . .	56
4-3	Schematische Ansicht des Massenflusssystems. GFR = Gasflussregler. . . . .	57
4-4	Schematische Ansicht der Detektionsoptik und des Strahlengangs. Die Anordnung ist nicht maßstabsgetreu. . . . .	58
4-5	Transmissionsspektrum verschiedener in dieser Arbeit verwendeter Filtersysteme. . . . .	59
4-6	Schalbild des Photomultipliers. . . . .	61
4-7	Fluoreszenzsignal und angelegtes Boxcar-Gate zur Verdeutlichung von Delay-Zeit $t_D$ und Gate-Breite $t_G$ . . . . .	62
4-8	Schematische Übersicht zum REMPI-Experiment. Die Skizze ist nicht maßstabsgetreu. Der von einer gestrichelten Linie umgebene Bereich kann optional durch ein digitales Speicheroszilloskop ersetzt werden. MCP = Multikanalplatten in Chevron-Anordnung. . . . .	63
4-9	Experimenteller Aufbau zur Verwendung von Spektrallampen zum NO-Nachweis. Bereich A zeigt das Hochfrequenz-Anpassungsnetzwerk, Bereich B das Messenflusssystem und Bereich C die Messkammer mit Detektionsoptik. PMT = Photomultiplier, HV = Hochspannungs-Netzteil. . . . .	65
5-1	LIF-Spektrum im Bereich von 226,3205 nm bis 226,5055 nm unter Verwendung eines Bandpassfilters im Vergleich zur Nutzung eines Langpassfilters. . . . .	69
5-2	Fluoreszenzintensität von $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ bei einer Anregungswellenlänge von 226,9145 nm ( $^P Q_{12}(2, 5) + ^P P_{22}(2, 5) + ^P Q_{12}(3, 5) + ^P P_{22}(3, 5)$ ), aufgetragen gegen die Betriebsspannung des Photomultipliers für unterschiedliche NO-Konzentrationen. Die Breite des Messfensters beträgt 600 ns, die Delay-Zeit 0 ns. . . . .	70
5-3	S/N-Verhältnis einer $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Fluoreszenzmessung bei einer Anregungswellenlänge von 226,9145 nm ( $^P Q_{12}(2, 5) + ^P P_{22}(2, 5) + ^P Q_{12}(3, 5) + ^P P_{22}(3, 5)$ ), aufgetragen gegen die Betriebsspannung des Photomultipliers für unterschiedliche NO-Konzentrationen. Die Breite des Messfensters beträgt 600 ns, die Delay-Zeit 0 ns. . . . .	71
5-4	S/N-Verhältnis einer $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Fluoreszenzmessung bei einer Anregungswellenlänge von 226,9145 nm ( $^P Q_{12}(2, 5) + ^P P_{22}(2, 5) + ^P Q_{12}(3, 5) + ^P P_{22}(3, 5)$ ), aufgetragen gegen die NO-Konzentrationen für zwei verschiedene Betriebsspannungen des Photomultipliers. Die Breite des Messfensters beträgt 600 ns, die Delay-Zeit 0 ns. . . . .	72

5-5	Für unterschiedliche Blenden sind auf der linken Seite die relative Intensität der am PMT detektierten Fluoreszenz eines NO-Übergangs und die Streulichtintensität für eine leere Messzelle als Balkendiagramm angegeben. Die rechte Seite des Graphen gibt den Quotienten der beiden Werte wieder, also das S/N-Verhältnis.	73
5-6	S/N-Verhältnis aufgetragen gegen die Gatebreite des Messfensters. Die gestrichelte Linie ist ein Polynomenfit der Messpunkte.	74
5-7	Interferenzmuster des Anregungs-Farbstofflasers nach dem Durchqueren eines Fabry-Perot Etalons, aufgezeichnet mit einer Digitalkamera.	75
5-8	Gauß-Fit an dem Übergang $^S R_{21}(14.5)$ zur Bestimmung der Linienbreite des Anregungslasers.	78
5-9	Schematische Darstellung der Adsorption von NO auf einer Oberfläche M.	78
5-10	Energetischer Verlauf einer NO-Adsorption an einer Oberfläche. a) Einstufige Variante der NO-Anlagerung. b) Zweistufige NO-Anlagerung mit stabilem Intermediat als Zwischenprodukt. Eine Beschreibung der unterschiedlichen Mechanismen wird im Text gegeben.	79
5-11	Messung der NO-Konzentration in der Messzelle nach zuvoriger Evakuierung. Die Konzentration des in der Gasphase befindlichen NO nimmt mit der Zeit ab, vermutlich durch eine sukzessive Adsorption an der Messkammerwand.	80
5-12	Messung der NO-Konzentration in einer mit $N_2$ befüllten Messkammer, in der sich zuvor NO befunden hat. Die NO-Konzentration in der Gasphase steigt mit der Zeit an, vermutlich durch Desorption von an der Messkammerwand befindlichem NO.	81
5-13	REMPI Messung im Bereich von 226,495 nm bis 226,745 nm. Die 3 unterschiedlichen Isotopologe sind farblich codiert. Eine Beschreibung der Messung wird im Text gegeben.	82
5-14	REMPI Messung im Bereich von 226,881 nm bis 226,935 nm. Die 3 unterschiedlichen Isotopologe sind farblich codiert. Eine Beschreibung der Messung wird im Text gegeben.	83
5-15	REMPI Messung im Bereich von 226,9455 nm bis 227,0505 nm. Die 3 unterschiedlichen Isotopologe sind farblich codiert. Eine Beschreibung der Messung wird im Text gegeben.	84
5-16	REMPI Messung im Bereich von 226,3745 nm bis 226,3995 nm. Die 3 unterschiedlichen Isotopologe sind farblich codiert. Eine Beschreibung der Messung wird im Text gegeben.	84
5-17	LIF Messung im Bereich von 226,9085 nm bis 226,9235 nm. Die graue Kurve ist eine Mittelung über 10 Messungen, die schwarze Linie eine Mittelung der Resultierenden über 10 Punkte.	86

5-18	LIF Messung im Bereich von 227,0205 nm bis 227,0455 nm. Die graue Kurve ist eine Mittelung über 10 Messungen, die schwarze Linie eine Mittelung der Resultierenden über 10 Punkte. . . . .	86
5-19	Mittelung von 10 LIF-Messungen im Bereich von 226,374 nm bis 226,402 nm als graue Linie. Mit dem Programm Pgopher wurden Spektren simuliert. $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ in schwarz, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ in rot, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ in blau. . . . .	87
5-20	Mittelung von 10 LIF-Messungen im Bereich von 226,905 nm bis 226,922 nm als graue Linie. Mit dem Programm Pgopher wurden Spektren simuliert. $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ in schwarz, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ in rot, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ in blau. . . . .	87
5-21	Mittelung von 10 LIF-Messungen im Bereich von 227,015 nm bis 227,045 nm als graue Linie. Mit dem Programm Pgopher wurden Spektren simuliert. $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ in schwarz, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ in rot, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ in blau. . . . .	88
5-22	Simulation der Übergänge AX(0,0) und AX(1,0) von NO zum Vergleich bei einer Temperatur von 300 K. . . . .	91
5-23	Gemessenes $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Absorptionsspektrum (2,5 ppm NO in $\text{N}_2$ ) des Übergangs AX(1,0) zwischen 214,0 nm und 215,6 nm bei $T = 298$ K. . . . .	92
5-24	Mit dem Programm Pgopher simuliertes $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Absorptionsspektrum des Übergangs AX(1,0) zwischen 214,0 nm und 215,5 nm bei $T = 298$ K. . . . .	92
5-25	Ausschnitt der Simulation eines Absorptionsspektrums von AX(1,0) des Isotopolog $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ im Bereich $46389,1\text{ cm}^{-1}$ bis $46416,8\text{ cm}^{-1}$ als negative Linie. Das gemessene Spektrum, an dem die Simulation angefitet wurde, ist mit positiven Werten dargestellt. . . . .	94
5-26	Absorptionsspektrum von $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ im Bereich zwischen 215,5652 nm bis 215,9162 nm. . . . .	96
5-27	LIF Spektrum der NO Isotopologe des AX(1,0)-Übergangs im Bereich von $46323\text{ cm}^{-1}$ bis $46344\text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen. . . . .	97
5-28	LIF Spektrum der NO Isotopologe des AX(1,0)-Übergangs im Bereich von $46348,2\text{ cm}^{-1}$ bis $46373,0\text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen. Die Intensitäten der Simulation entsprechen der natürlichen Isotopenverteilung. . . . .	97
5-29	LIF Spektrum der NO Isotopologe des AX(1,0)-Übergangs im Bereich von $46370,5\text{ cm}^{-1}$ bis $46390,0\text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen. Die Intensitäten der Simulation entsprechen der natürlichen Isotopenverteilung. . . . .	99

5-30	LIF Spektrum von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ des BX(1,0)-Übergangs im Bereich von $46226\text{ cm}^{-1}$ bis $46323\text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen. . . . .	100
5-31	LIF Spektrum von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ des BX(1,0)-Übergangs im Bereich von $46299\text{ cm}^{-1}$ bis $46322\text{ cm}^{-1}$ . Im negativen Abschnitt des Graphen ist eine Pgopher-Simulation zum Vergleich aufgetragen. . . . .	101
5-32	LIF Spektrum von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ des BX(1,0)-Übergangs im Bereich von $46369,0\text{ cm}^{-1}$ bis $46370,5\text{ cm}^{-1}$ in grau. Die schwarze Linie ist ein Fit von zwei Gauss-Kurven an die beiden durch $\lambda$ -type doubling getrennten Übergänge zur Ermittlung des Abstandes beider Maxima. . . . .	102
5-33	Auftragung von $\Delta\nu_{ef}$ gegen (J+0,5) zur Ermittlung der $\lambda$ -type doubling Konstanten p. Eine detaillierte Beschreibung wird im Text gegeben. . . . .	103
5-34	Verdünnungsreihe für $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ unter Verwendung des AX(0,0)-Übergangs. Über dem jeweiligen Messpunkt ist die ermittelte Konzentration mit Fehler angegeben, unter dem Messpunkt das S/N-Verhältnis. Der Wert für 0 ppt entspricht der Messung von reinem Argon. . . . .	105
5-35	Verdünnungsreihe für $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ unter Verwendung des AX(0,0)-Übergangs. Über dem jeweiligen Messpunkt ist die ermittelte Konzentration mit Fehler angegeben, unter dem Messpunkt das S/N-Verhältnis. Der Wert für 0 ppt entspricht der Messung von reinem Argon. . . . .	106
5-36	Verdünnungsreihe für $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ unter Verwendung des AX(1,0)-Übergangs. Über dem jeweiligen Messpunkt ist die ermittelte Konzentration mit Fehler angegeben, unter dem Messpunkt das S/N-Verhältnis. Der Wert für 0 ppt entspricht der Messung von reinem Argon. . . . .	107
5-37	Durchführung der Standardadditions-Methode zur Bestimmung einer $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration in grau. Die schwarze Linie ist eine Mittelung über 100 Punkte. Das Verfahren wird im Text erläutert. . . . .	110
5-38	Durchführung der Standardadditions-Methode zur Bestimmung einer $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration. Die einzelnen Messpunkte sind jeweils mit Fehlern in beiden Koordinatenachsen behaftet, der lineare Fit berücksichtigt dabei beide Fehler. Eine Beschreibung der Prozedur wird im Text gegeben. . . . .	110
5-39	Intensität der NO-Fluoreszenz in Abhängigkeit vom Druck in der Messkammer für Umgebungsluft in hellem grau und für Atemluft in dunklem Grau. Die schwarze gepunktete Linie ist der Verlauf für reinen Stickstoff als Referenz. . . . .	114
5-40	S/N-Verhältnis des NO-Fluoreszenzsignals einer Atemluftprobe für unterschiedliche Drücke in der Messkammer. . . . .	114

5-41	Fluoreszenzintensität einer Umgebungsluftprobe bei unterschiedlichen Drücken in der Messkammer in grau. Die schwarze Linie stellt einen Fit Gemäß Gleichung 5.28 dar. . . . .	115
5-42	Lebensdauer einzelner Übergänge des $^oP_{12}(J)$ -Zweigs von $^{14}N^{18}O$ gegen J aufgetragen. . . . .	117
5-43	Ausschnitt aus einer Langzeit-Atemluftmessung. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der im Exhalat befindlichen $^{14}N^{16}O$ -Konzentration. . . . .	118
5-44	Ausschnitt aus einer Langzeit-Atemluftmessung. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der im Exhalat befindlichen $^{14}N^{16}O$ -Konzentration für zwei Atemzyklen. . . . .	119
5-45	Vergleich eines Absorptionsspektrums von 2,5 ppm $^{14}N^{16}O$ in $N_2$ in schwarz und eines Atemluft-Spektrums in grau im Bereich zwischen 225,900 nm und 226,085 nm. Für einen besseren Vergleich wurde die schwarze Kurve gestaucht. . . . .	120
5-46	Ausschnitt aus einer Langzeit-Atemluftmessung. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der im Exhalat befindlichen $^{15}N^{16}O$ -Konzentration. . . . .	121
5-47	Ausschnitt aus einer Langzeit-Atemluftmessung. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der im Exhalat befindlichen $^{14}N^{18}O$ -Konzentration. Die gestrichelte Linie gibt den gemittelten Nullwert wider. . . . .	121
5-48	Die Fluoreszenzintensität eines NO-Übergangs des AX(1,0)-Systems ist gegen den Druck in der Messkammer aufgetragen. Verglichen wird eine Messung unter physiologischen Bedingungen (Anwesenheit guter Quencher) mit einer NO-Mischung in reinem Stickstoff. . . . .	122
5-49	Schematische Abbildung für den Versuchsaufbau zur Untersuchung von Stressbedingter NO-Produktion bei Pflanzen. Eine ausführliche Beschreibung wird im Text gegeben. GFR = Gasflussregler. . . . .	123
5-50	Messung zur stressbedingten NO-Produktionserhöhung bei Pflanzen. Die Messung erstreckt sich insgesamt über 85 Minuten. Die graue Linie gibt die aufgezeichneten Messpunkte wieder, die schwarze Linie stellt eine Mittelung über 100 Punkte dar. . . . .	124
5-51	Emissionsspektrum einer mit Luft gefüllten Spektrallampe zwischen 190 nm und 332 nm für eine Leistung von 120 W des Anpassungsnetzwerkes. . . . .	127
5-52	Emissionsspektrum einer mit Luft gefüllten Spektrallampe zwischen 330 nm und 435 nm für eine Leistung von 120 W des Anpassungsnetzwerkes. . . . .	128
5-53	Emissionsspektrum einer mit Luft befüllten Spektrallampe zwischen 220 nm und 255 nm bei unterschiedlichen Fülldrücken. . . . .	130
5-54	Intensität ausgewählter Emissionslinien bei unterschiedlichen Leistungen des Anpassungsnetzwerkes . . . . .	130

5-55 NO-Verdünnungsreihe unter Verwendung einer Spektrallampe. Die Messung wird im Text ausführlich beschrieben. . . . .	131
5-56 Absorptionsspektrum von SO <sub>2</sub> im Bereich zwischen 217,5 nm und 232,5 nm [216, 217]. . . . .	133
5-57 Gemessenes LIF-Spektrum bei 298 K von SO <sub>2</sub> im Bereich zwischen 220,3 nm und 222,0 nm. Zum Vergleich wird im negativen Teil des Graphen eine Messung von FREEMAN bei 213 K gezeigt [216, 217]. . . . .	133
5-58 Gemessenes LIF-Spektrum bei 298 K von SO <sub>2</sub> im Bereich zwischen 218,65 nm und 218,75 nm in grau. Die schwarze gepunktete Linie ist eine Messung von FREEMAN bei 213 K [216, 217]. . . . .	134
5-59 Verdünnungsreihe für SO <sub>2</sub> . Unter dem jeweiligen Messpunkt ist das S/N-Verhältnis angegeben. . . . .	135

# Tabellenverzeichnis

2-1	Die wichtigsten Quellen von $\text{NO}_x$ [1]. In Klammern ist die Schwankungsbreite verschiedener Untersuchungen angegeben. . . . .	4
2-2	Natürliche Isotopenverteilung den Elemente N und O [58]. . . . .	11
2-3	Natürliche Isotopenverteilung von NO. . . . .	11
2-4	Vergleich zwischen verschiedenen Methoden zur Detektion von NO in der Gasphase. In Klammern ist die benötigte Mittelungszeit für die genannte Nachweisgrenze angegeben, falls diese bekannt ist. Eine Erläuterung der Methoden wird im Text gegeben. <sup>a</sup> Schätzwert, <sup>b</sup> keine Isotopolog-Selektivität in dieser Studie. . .	15
3-1	Gegenüberstellung von Anregungswellenlänge $\lambda$ , Oszillatorstärke $f_{v'v''}$ , Transmission des verwendeten Spektralfilters $T_f$ und der Sensitivität des Photomultipliers bei der entsprechenden Wellenlänge $S_{PM}$ für die Übergänge AX(0,0) und AX(1,0). . .	40
5-1	Konstanten für die Simulation des $\gamma(0,0)$ -NO-Übergangs in $\text{cm}^{-1}$ . Referenzen: <sup>a</sup> [152], <sup>b</sup> [153], <sup>c</sup> [154], <sup>d</sup> diese Arbeit. . . . .	90
5-2	Konstanten für die Simulation des $\gamma(1,0)$ -NO-Übergangs in $\text{cm}^{-1}$ (mit * gekennzeichnet) und Vergleich mit der Literatur. Der in Klammern angegebene Wert beschreibt die Standardabweichung des jeweiligen Messwertes. Referenzen: <sup>a</sup> [152], <sup>b</sup> [155], <sup>c</sup> [154], <sup>d</sup> [156], <sup>e</sup> [157], <sup>f</sup> [153], <sup>g</sup> diese Arbeit. . . . .	95
5-3	Die über Vergleich von gemessenen Spektren und Simulation bestimmten Bandenköpfe von AX(1,0) und AX(0,0) in $\text{cm}^{-1}$ . Referenz: <sup>a</sup> [159], <sup>b</sup> [152]. . . . .	98
5-4	Konstanten für die Simulation des $\beta(1,0)$ -NO-Übergangs in $\text{cm}^{-1}$ (mit * gekennzeichnet) und Vergleich mit der Literatur. Der in Klammern angegebene Wert beschreibt die Standardabweichung des jeweiligen Messwertes. Referenzen: <sup>a</sup> [152], <sup>b</sup> [179], <sup>c</sup> [167], <sup>d</sup> [168], <sup>e</sup> [161], <sup>f</sup> extrapoliert von [165], <sup>g</sup> [169], <sup>h</sup> Wert für $B^2\Pi_\Omega(v' = 0)$ [164], <sup>i</sup> [180], <sup>j</sup> diese Arbeit. . . . .	101
5-5	Die über Vergleich von gemessenen Spektren und Simulation bestimmten Bandenköpfe von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ BX(1,0) in $\text{cm}^{-1}$ . Aufgrund der Nähe zueinander sind die e- und f-Zweige jeweils zusammengefasst worden. . . . .	103
5-6	Quenchkonstanten für die wichtigsten Moleküle in $\text{mbar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Referenzen: <sup>a</sup> [191], <sup>b</sup> [190], <sup>c</sup> [185], <sup>d</sup> [177], <sup>e</sup> [184], <sup>f</sup> [175] . . . . .	112



---

5-7	Zusammensetzung von Atem- und Umgebungsluft in % (außer abweichend angegeben). Die berechneten Werte von $k_q$ sind in $mbar^{-1} \cdot s^{-1}$ angegeben. <sup>a</sup> Unter der Voraussetzung, dass die Atemluft vollständig mit Wasser gesättigt ist. <sup>b</sup> Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%. . . . .	113
-----	---	-----

# Danksagung

„Keine Schuld ist dringender, als die, Dank zu sagen.“

*Marcus Tullius Cicero*

Zunächst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die ständige Gesprächsbereitschaft und für die vielen wertvollen Anregungen, nicht nur bei wissenschaftlichen Fragestellungen.

Zudem möchte ich Dr. Christof Maul danken, der einem stets hilfsbereit bei Problemen im Laboralltag zur Seite stand. Insbesondere seine Unterstützung bei den REMPI Messungen waren eine große Hilfe. Vielen Dank auch für die gewissenhafte Durchsicht dieses Manuskripts.

Generell danke ich dem gesamten Arbeitskreis „Laserschmelze“ für das einzigartige Arbeitsklima. Ein Dank an Martin Visser, Andreas Schenk, Sebastian Kauczok, Niels Gödecke, Christian Schrader, Stefan Quentmeier, Stefan Denicke, Jan-Eric Ehlers, Bülent Peker, Thorsten Kroker, Sebastian Herbrich, Maik Veckenstedt und Torsten Kolb. Jeder hatte sowohl für wissenschaftliche als auch für private Probleme immer ein offenes Ohr. Auf viele gemeinschaftliche Aktivitäten wie die feucht-fröhlichen Kanufahrten, das grenzenaufzeigende Schnitzeessen, die lehrreichen Weinproben oder die Kicke bei Wind und Wetter werde ich immer mit Freude zurückblicken.

Ich danke meinem „Vorgänger“ Dr. Jörg Lauenstein für die kompetente und freundschaftliche Einarbeitung in die LIF-Apparatur.

Ein weiteres Dankeschön an Heidemaria Volkert und Simone Lecher für die Einführung in die Universitäts-Bürokratie.

Stellvertretend für die Feinmechanikwerkstatt danke ich Karl-Peter Ahrens und zudem Bernd Sladeczek für die stets termingerechten Arbeiten.

Ich danke meinen Studienarbeitern für ihr Engagement.

Ich danke Prof. Dr. O. S. Vasyutinskii dafür, mir einen Gastaufenthalt am Ioffe-Institut in St. Petersburg ermöglicht zu haben. Ein riesiges Dankeschön geht an Alexei A. Veselov für die tolle Zusammenarbeit sowohl in St. Petersburg als auch in Braunschweig.

Ich danke Prof. Dr. Jomo P. Walla für die Übernahme des 2. Referats und apl. Prof. Dr. Ulrich Engelhardt für den Prüfungsvorsitz.

Natürlich möchte ich auch ein riesiges Dankeschön an meine Eltern und meine Freundin richten, die mir stets zur Seite standen.

# Curriculum vitae

Name	Christoph Mitscherling
Geboren am:	04.02.1981
Geboren in:	Wilhelmshaven
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	unverheiratet

## Ausbildung

1987-1991	Grundschule Roffhausen
1991-1993	Orientierungsstufe Schortens
08/1993-06/2000	Mariengymnasium Jever, Abitur.
09/2001-2003	Vordiplom in Chemie an der TU Braunschweig.
2003-03/2006	Diplom in Chemie an der TU Braunschweig, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie: „Isotopenspezifischer Nachweis von NO im ppt-Bereich mittels laserinduzierter Fluoreszenz“.
seit 03/2006	Promotionsstudium an der TU Braunschweig, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie.

## Sonstiges

10/2000-08/2001	Wehersatzdienst im technischen Dienst der Arbeiterwohlfahrt Schortens.
04/2006-08/2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der TU-Braunschweig am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie.
02/2007-03/2007	Forschungsaufenthalt am Ioffe-Institut in St. Petersburg, Russland.
Seit 12/2007	Mitglied der „International Graduate School of Metrology“ Braunschweig sowie Studierendenvertreter im Management Board.